Beiträge zur Kenntnis des Gurjunbalsamöles, des Caryophyllens und des Pinens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Hans Philipp

aus **Leipzig.**

ACAD.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 31. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Parallelpublikationen:
Annalen der Chemie, Bd. 369 (1909), S. 56, 62.

Meinem teuren Vater
und dem Andenken meiner guten Mutter
in herzlicher Liebe, Verehrung und Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochgeschätzten Lehrer,

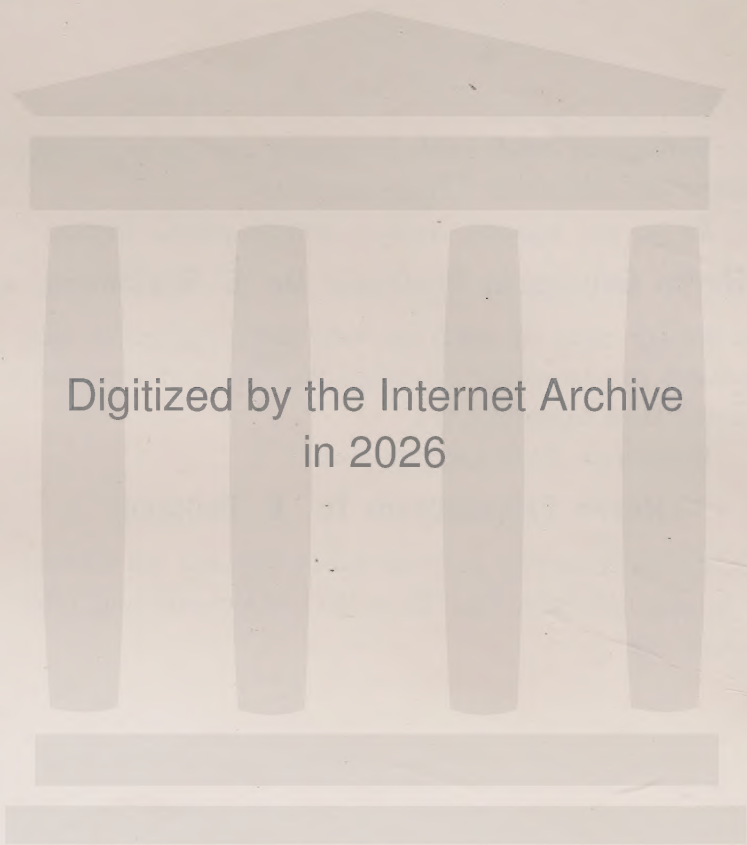
Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

für die mir stets in reichstem Maße entgegengebrachte Güte und das mir immerdar bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Besonderen Dank sage ich auch

Herrn Privatdozent Dr. E. Deussen,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir jederzeit in äußerst liebenswürdiger Weise Rat und Unterstützung zuteil werden ließ.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0090

Inhalt.

Seite

I. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe: Über Gurjunbalsamöl und über Caryophyllen.

A. Über Gurjunbalsamöl (ostind. Kopaivabalsamöl) . . 13

Allgemeiner Teil 13

Einleitung 13

Experimenteller Teil 18

1. Wasserdampfdestillation 18
2. Fraktionierte Destillation im Vakuum 18
3. Über die Zusammensetzung des Öles (Elementaranalyse, Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekularrefraktion) 21
4. Versuch, durch fortgesetzte fraktionierte Destillation das Öl nach Möglichkeit in seine stark links- und schwach rechtsdrehenden Anteile zu zerlegen 24
5. Einiges über den Siedepunkt des Öles 26
6. Über einen Rückgang in der Drehung des Öles beim längeren Stehen desselben 27
7. Kurze Zusammenfassung 28
8. Versuche, durch Anlagerung von Salzsäure und von Nitrosylchlorid an Gurjunbalsamöl kristallinische Produkte zu erhalten 29
9. Oxydation des Gurjunbalsamöles 30
10. Über ein Semicarbazon aus den indifferenten Oxydationsprodukten des Gurjunbalsamöles 36
11. Über die Verwendbarkeit des besprochenen Semicarbazons zur Identifizierung von Gurjunbalsamöl 40

Seite

12. Über das dem Semicarbazon zugrunde liegende Keton . 42
13. Aufklärung über die Rechtsdrehung des Semicarbazons 43
14. Nachweis der Ketonatur des Oxydationsproduktes . . 44
15. Über die Bildung von Hydrazidicarbonamid 45
16. Oxim des Ketons 46
17. Versuch, ein kristallinisches Chlorhydrat des Oxims zu erhalten 47
18. Versuch, das Oxim zu reduzieren und Anlagerung von Salzsäure an das Reaktionsprodukt 48
19. Hydrazon des Ketons 50
20. Invertierung des Gurjunbalsamöles und daran anschließend einige Versuche mit dem invertierten Produkt 51
21. Richtigstellung einer Angabe von Utz aus seiner Arbeit: „Die Farbenreaktionen zum Nachweise von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam“ 57

B. Über Caryophyllen 60

1. Zusammensetzung und chemisches Verhalten des „Nitrokörpers“ vom Schmelzpunkt 125—125,5° 60

Einleitung 60
Eigene Versuche und Betrachtungen 61
a) Bestätigung des Nichtvorhandenseins einer Doppelbindung 61
b) Versuche zur Feststellung einer Oximidogruppe . . . 62
c) Verhalten gegenüber anderweitigen Reagentien 62
d) Bildung eines kristallinischen Chlorhydrates 63
e) Über die Zusammensetzung des Körpers 65
f) Nachweis der Äthoxylgruppe 67
g) Versuch, die Natur der Äthoxylgruppe experimentell zu erhärten 68
h) Schlußbetrachtung 69

2. Kritische Betrachtung über einen zweiten, aus Caryophyllen erhaltenen Körper, dem bisher ebenfalls „Nitronatur“ zugeschrieben wurde 70

II. Untersuchungen in der Monoterpenreihe: Über Pinen.

Über Pinen 75

Allgemeiner Teil 75
Einleitung 75

Seite

Experimenteller Teil 77

1. Über die Darstellung von Pinenbisnitrosochlorid 77

2. Über die Umsetzungsprodukte von Pinenbisnitrosochlorid mit Benzylamin und Piperidin 78

α) Über Pinennitrolbenzylamin 79

a) Feststellung einer in der Nitrolbase enthaltenen Verunreinigung 79

b) Nähere Betrachtungen über die das Pinennitrolbenzylamin verunreinigende Substanz 83

c) Über das optische Verhalten der Verunreinigung des Pinenbisnitrosochlorids 85

d) Schlußbetrachtung über die bezüglich der Reinheit des Pinennitrolbenzylamins von mir gemachten Beobachtungen 85

e) Nachweis einer Oximidogruppe im Pinennitrolbenzylamin 86

f) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pinennitrolbenzylamin 89

β) Kurze Betrachtung über Pinennitrolpiperidid 90

3. Über Nitrosopinen 90

a) Darstellung 90

b) Reinigung des Produktes durch Wasserdampfdestillation 92

1. Beschreibung der Destillation und Feststellung der Ausbeute 92

2. Über den bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebenen festen Rückstand 93

c) Bestätigung der Anwesenheit einer Oximidogruppe im Nitrosopinen 94

d) Salzsäureadditionsprodukt des Nitrosopinenphenylurethans 96

e) Anlagerung von Salzsäure an Nitrosopinen 97

f) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrosopinen . . . 99

4. Über das neue, aus Pinenbisnitrosochlorid erhaltene Methoxylprodukt 99

α) Gewinnung, Reinigung, Zusammensetzung des Körpers usw. 99

β) Einige Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Verbindung 104

Seite

a) Feststellung des Nichtvorhandenseins einer Doppelbindung 105
b) Nachweis der Methoxylgruppe 105
c) Nachweis einer Oximidogruppe 105
d) Weitere Mitteilungen über das Verhalten der Verbindung 107
e) Übergang des Körpers in i-Hydrochlorcarvoxim . . 108
f) Schlußbetrachtung 109

Kritik zu E. Richters Arbeit: „Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles der Früchte von Daucus Carota L.“ 111

Zusammenfassung 116

I. Untersuchungen in der Sesquiterpenreihe:

Über Gurjunbalsamöl (ostind. Kopaivabalsamöl) und über Caryophyllen.

A. Über Gurjunbalsamöl (ostind. Kopaivabalsamöl).

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Bevor ich auf das ätherische Öl des Gurjunbalsams näher zu sprechen komme, möchte ich einige Bemerkungen über den Balsam selbst vorausschicken.

Der Gurjun- oder ostindische Kopaivabalsam [1]) wird von Bäumen aus der Gattung Dipterocarpus Südasiens gewonnen. Man kennt etwa 25 verschiedene balsamliefernde Dipterocarpusarten, von denen die meisten in Hinterindien und auf Java, einige auch in Vorderindien und auf Ceylon vorkommen. Hauptausfuhrplätze des Gurjunbalsams sind Saigon, Singapore, Moulmein in Tenasserim, Akyab, südlich von Chittagong.

Man unterscheidet zwei Arten von Balsam, das „Kanyin-oil" und das „In-oil" [2]). Ersteres wird nach Tschirch von November bis Mai, letzteres von August bis Februar gewonnen. Die Art der Ausbeutung ist verschieden; teils wendet man Hitze an, teils nicht. Das Fließen des Balsams dauert ungefähr 6 Monate lang. Ausnahmsweise kommt es vor, daß einzelne Bäume an Balsam jährlich 200 Liter und mehr liefern; die Durchschnittsmenge beträgt pro Baum im Jahre 80 l. Der Balsam riecht ähnlich wie Kopaivabalsam, nur etwas schwächer; er schmeckt bitter, jedoch nicht scharf. Seine Bestandteile

[1]) Arch. d. Pharm **241** (1903), S. 372ff.; ferner Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, II. Aufl. (1906), S. 489ff.

[2]) Berichte von Schimmel & Co., 1908, II, S. 59.

sind ein ätherisches Öl von gelblicher Farbe und schwachem Geruch und ein Harz.

In Cochinchina wird der Gurjunbalsam allgemein als Firnis zum Anstrich von Booten und dergleichen verwendet, da er dem Holze größere Widerstandsfähigkeit verleiht. Auch in Europa wurden Versuche zur Holzkonservierung mit ostindischem Kopaivabalsam ausgeführt. Die hierbei erzielten Ergebnisse waren zufriedenstellend. Sehr geschätzt ist der weiße Balsam „Shondrau", der in umfangreichem Maße nach China ausgeführt wird, wo man sich seiner zur Herstellung von Lacken bedient. Es wird vorgeschlagen,[1]) den Gurjunbalsam auch in der Lithographie und Druckerei an Stelle von brasilianischem Kopaivabalsam sowie als Lösungsmittel für Kautschuk zu benutzen.

In medizinischer Hinsicht ist die Verwendbarkeit des Gurjunbalsams der des Kopaivabalsams ähnlich.

Da der Gurjunbalsam überhaupt eine Reihe von Eigenschaften aufweist, die ihn nur wenig oder gar nicht vom Kopaivabalsam unterscheiden, so wird er schon seit langer Zeit in hohem Maße zur Verfälschung des letzteren benutzt. Diese Tatsache lenkte die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich, und so entstanden eine große Anzahl von Methoden, hauptsächlich Farbreaktionen, die zum Nachweise von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam dienen sollten. Es würde zu weit führen, auf diese Prüfungsvorschriften näher einzugehen, doch erscheint mir der Gegenstand von derartigem Interesse, daß ich wenigstens das mir von diesen Methoden wichtigst Erscheinende hier mitteilen möchte.

Das Deutsche Arzneibuch, III. Ausgabe, hatte für den Nachweis von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam folgende Vorschrift aufgenommen:

[1]) Berichte von Schimmel & Co., 1908, II, S. 60.

„Man verdünne einen Teil Kopaivabalsam mit 20 Teilen Schwefelkohlenstoff und schüttle diese Lösung mit einigen Tropfen eines abgekühlten Gemisches von gleichen Teilen Schwefelsäure und Salpetersäure; dabei darf sich eine rote oder violette Färbung nicht einstellen."

Diese von Flückiger stammende Prüfungsmethode kam in der IV. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches in Wegfall, weil man beobachtet hatte,[1]) daß sie bei einigen vollkommen einwandfreien Kopaivabalsamen eine Reaktion auf Gurjunbalsam ergab.

Im Deutschen Arzneibuch, IV. Ausgabe, vertauschte man die qualitative Nachweismethode mit einer quantitativen (Bestimmung der Säure- und Esterzahl). Doch auch gegen diese wurden verschiedenerseits berechtigte Einwendungen erhoben, und so erwies auch sie sich nicht als haltbar.

Utz,[2]) der sich neben anderen gegen die letztgenannte Prüfungsmethode ausspricht, empfiehlt auf Grund eingehender Versuche als beste qualitative und einwandfreie Reaktion zum Nachweis von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam die Farbreaktion von Turner. Die Empfindlichkeit derselben kann nach den Angaben von Utz noch erhöht werden, wenn man zur Prüfung nur das ätherische Öl des zu untersuchenden Kopaivabalsams heranzieht. Bei der Ausführung der Turnerschen Probe verfährt man folgendermaßen:

„Man löst 3 bis 4 Tropfen des zu untersuchenden Kopaivabalsams in 3 ccm Eisessig, gibt einen Tropfen einer frisch bereiteten 10%igen Natriumnitritlösung zu und schichtet die Mischung sehr vorsichtig über 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Hierbei bleibt die Eisessigschicht farblos oder sie färbt sich nur gelb bei Anwesenheit von reinem Kopaivabalsam,

[1]) Chem. Revue der Fett- und Harzindustrie **15** (1908), S. 218ff.
[2]) l. c.; vergl. auch Chem. Zentr.-Bl. 1908, II, S. 1212.

Gurjunbalsam dagegen verursacht eine dunkelviolette Färbung der Eisessigschicht.“

Diese von Utz empfohlene Turnersche Farbreaktion hat sich bisher in allen Fällen, in denen sie zur Anwendung gelangte, sowohl bezüglich der Sicherheit ihres Eintretens als auch hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit bestens bewährt. Es würde daher wohl sehr zu empfehlen sein, bei der Zusammenstellung einer neuen Ausgabe des Deutschen Arzneibuches die jetzige, beanstandete, quantitative Methode zum Nachweis von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam durch die Turnersche Farbreaktion zu ersetzen. —

Nach diesen kurzen Betrachtungen über den Balsam sei nunmehr das wenige berichtet, das über dessen ätherisches Öl bisher bekannt wurde.

Die Mengen, in denen das Öl im Balsam vorhanden ist, wurden je nach Herkunft und Gewinnungsart des letzteren verschieden gefunden. So gibt Werner den Ölgehalt des Balsams zu 20%, Lowe zu 65%, Flückiger zu 45,5% bezw. 72% und Tschirch zu 82% an.[1])

Über die Zusammensetzung des Öles fand Werner (l. c.) aus den Ergebnissen der von ihm gefertigten Elementaranalysen, daß es mit Terpentinöl polymer und mit Kopaivaöl isomer sei. Zwei Dampfdichtebestimmungen, die Kohlrausch[2]) im Jahre 1879 ausführte, zeigten, daß das Öl Sesquiterpennatur besitze. Im Einklang mit dieser Feststellung steht die Höhe des Siedepunktes des Öles, der allgemein zu 255° bezw. 255—256° gefunden wurde. Nach Tschirch[3]) sind in dem Öle neben einem bei 255—256° siedenden Sesquiterpen geringe Mengen sauerstoffhaltiger Körper enthalten.

[1]) Arch. d. Pharm. **241** (1903), S. 374, 382.
[2]) The Sesquiterpenes, A Monograph by Schreiner, (1904), S. 86, 87.
[3]) Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, II. Aufl. (1906), S. 493.

Über die optische Aktivität des Gurjunbalsamöles wurden sehr verschiedenartige Beobachtungen gemacht. Flückiger[1]) bezeichnet das Öl eines aus dem französischen Cochinchina eingeführten Balsams als stark nach links polarisierend, Werner[2]) fand für ein von ihm untersuchtes Öl eine Drehung von -10^0, Tschirch[1]) dagegen konnte eine Ablenkung der Polarisationsebene überhaupt nicht wahrnehmen. Schreiner[2]) nennt für das Öl Drehungen von -35^0 bis -130^0 und zieht den Schluß, daß es in Anbetracht dieser Drehungsunterschiede wahrscheinlich nicht nur aus einem, sondern aus mehreren Sesquiterpenen bestehe. In einem Falle wurde, wie Schreiner mitteilt, sogar eine starke Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts beobachtet.

Nach Flückiger[2]) absorbiert das Gurjunbalsamöl Salzsäure, liefert jedoch kein kristallinisches Chlorhydrat. Ein festes Derivat konnte bisher überhaupt nicht aus dem Öle isoliert werden. Die chemische Einwirkung, die man auf letzteres bis jetzt erreichte, beschränkt sich fast vollkommen auf die Farbreaktionen, von denen ich oben sprach.

Es zeigt sich also, daß die Kenntnisse über das Gurjunbalsamöl noch sehr gering sind. Um sie einigermaßen zu erweitern, unternahm ich es, eine Reihe von Versuchen mit dem Öle anzustellen, über die ich in folgendem berichten werde.

[1]) Arch. d. Pharm. **241** (1903), S. 374, 382.
[2]) The Sesquiterpenes, A Monograph by Schreiner, (1904), S. 86, 87.

Experimenteller Teil.

Das von mir untersuchte Gurjunbalsamöl bezog ich von der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig.[1]) Es war gelb mit einem Schein ins Grüne und hatte die Konstanten

$$d_{17^\circ} = 0{,}922 \text{ und } \alpha_{D\,17^\circ} = -44^\circ\,25'.$$

1. Wasserdampfdestillation.

Um es von harzigen Bestandteilen zu reinigen, trieb ich das Öl mit Wasserdämpfen über. Als sich im Kühler eine feste, braune Masse festzusetzen begann und das nur noch in geringen Mengen übergehende Öl eine dunkelgelbe Farbe angenommen hatte, beendete ich die Wasserdampfdestillation, um ein von harzigen Produkten möglichst freies Destillat zu erhalten. Die Destillation von je 542 ccm Öles nahm ungefähr 18 Stunden in Anspruch. Das Öl wurde durch Ausäthern dem Destillat entzogen, über geglühter Pottasche getrocknet und im Vakuum vom Äther befreit. Aus 1 kg von Schimmel & Co. bezogenen Gurjunbalsamöles, das einen Raum von etwa 1085 ccm einnahm, wurden so etwa 1000 ccm durch Wasserdampfdestillation gereinigten Öles erhalten.

2. Fraktionierte Destillation im Vakuum.

Zur nochmaligen Reinigung von harzigen Bestandteilen unterwarf ich das mit Wasserdämpfen übergegangene, ge-

[1]) Ob das Öl einem „Kanyin-oil" oder einem „In-oil" entstammte, vermochte mir genannte Firma nicht anzugeben.

trocknete Öl in drei Teilen, in die ich es der Menge halber zerlegte, der fraktionierten Destillation im Vakuum, bei der naturgemäß alle drei Teile ein im Prinzip gleiches Verhalten zeigten. Es genügt hier wohl, den Verlauf der Fraktionierung zweier dieser Teile wiederzugeben.

Tabelle I.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Inhalt ccm
425 ccm	1	124,75°	12	−60,75°	ca. 100
	2	124,75°		−54,25°	„ 100
	3	124,75–125°		−44°	„ 100
	4	125–140°		−18,5°	„ 90

Tabelle II.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Inhalt ccm
455 ccm	1	124,75°	12	−61,25°	ca. 105
	2	124,75–125°		−55,75°	„ 100
	3	125–125,5°		−46°	„ 100
	4	125,5–130,75°		−26,5°	„ 100
	5	130,75–138,75°		+1°	„ 12

Anmerkung. Betreffs des Fraktionierens möchte ich folgendes bemerken. Wenn mir nicht gerade sehr geringe Substanzmengen vorlagen, bei denen ich einfache Siedekölbchen benutzen mußte, fraktionierte ich mit sogenannten Kugelapparaten, da bekanntlich diejenigen Gefäße für die fraktionierte Destillation am zweckdienlichsten sind, bei denen die Dämpfe der Bestandteile der zu zerlegenden Flüssigkeit möglichst viel Oberfläche passieren müssen, bevor sie in das Abflußrohr zur Verdichtung eintreten können. Der Hauptwert beim Fraktionieren lag bei mir also in erster Linie in der Trennung der Bestandteile der zu destillierenden Flüssigkeit, in zweiter erst kam es mir auf die genaue Festlegung

Zu Tabelle I sei bemerkt, daß die Temperatur bis zur Hälfte der vierten Fraktion nur bis ca. 127° stieg und dann erst ganz allmählich bis auf 140° hinaufging, zu Tabelle II, daß in der vierten und fünften Fraktion beständiges, langsames Steigen des Siedepunktes wahrgenommen wurde. Ferner möge zur Kenntnisnahme über den Verlauf der Destillation noch gesagt sein, daß mit der Zahl der Fraktionen die Stärke der gelben Farbe zunahm, und daß das Öl gegen das Ende der Fraktionierung zu etwas weniger leichtbeweglich wurde, als es zu Anfang derselben gewesen war.

Fragen wir uns nun, was uns an vorstehenden Destillationsübersichten besonders interessiert, so sind es zwei wichtige Punkte, die wir hier anführen können. Erstens bemerken wir, daß das Öl einen recht einheitlichen Siedepunkt besitzt, und zweitens tritt uns in den einzelnen Fraktionen eine große Verschiedenheit in bezug auf ihr optisches Drehungsvermögen entgegen.

Die Tatsache der Einheitlichkeit des Siedepunktes wurde, wie bereits in der Einleitung erwähnt, schon von verschiedenen Forschern, wie Flückiger, Werner, Tschirch, festgestellt, indem

---

der Siedepunkte an, die bei genannter Ausführung des Fraktionierens wohl besser als relative Siedepunkte bezeichnet werden mögen. In einigen Fällen nur legte ich besonderen Wert darauf, die Siedepunkte möglichst genau festzustellen. Hierzu bediente ich mich alsdann eines Destillationsgefäßes üblicher Art, dessen weites Abflußrohr an dem ebenfalls weiten aufsteigenden Hals ziemlich hoch angebracht war, und bei dem sich das etwa 17 cm lange Thermometer innerhalb eines zur Kapillare ausgezogenen Glasstabes und auch vollkommen innerhalb des Dampfraumes der zu destillierenden Flüssigkeit befand.

Ferner bringe ich zur Kenntnis, daß ich in allen Tabellen über Vakuumdestillationen in der vorliegenden Arbeit zur besseren Übersicht den Druck auf 12 mm reduziert angeben werde. Bei der Berechnung beobachtete ich die durch Erfahrung festgelegte Tatsache, daß bei Drucken unter 20 mm, bei denen ich stets arbeitete, die Abnahme bew. Zunahme um 1 mm einer Siedepunktserniedrigung bezw. Siedepunktserhöhung von 1,2° entspricht.

sie denselben unter gewöhnlichem Luftdruck übereinstimmend bei 255° bezw. 255—256° fanden. Das allmähliche Ansteigen des Siedepunktes bei Fraktion 4 der ersten und den Fraktionen 4 und 5 der zweiten Tabelle glaube ich einer Beimengung durch das lange Erhitzen verharzter Produkte zuschreiben zu müssen.

Der Einheitlichkeit des Siedepunktes gemäß könnte man annehmen, daß das Gurjunbalsamöl nur einen Bestandteil hätte. Dem widerspricht jedoch die große Unterschiedlichkeit in der optischen Aktivität der einzelnen Fraktionen. Denn wenn man bei einem Öle bei einmaligem Fraktionieren auf einen Drehungsunterschied von mehr denn 60° gelangt, so ist daraus ohne weiteres zu schließen, daß an der Zusammensetzung des Öles mindestens zwei Komponenten beteiligt sein müssen.

3. Über die Zusammensetzung des Öles (Elementaranalyse, Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekularrefraktion).

Zur weiteren Bearbeitung des Öles traf ich eine Vereinfachung insofern, als ich die aus den drei Vakuumdestillationen gewonnenen Anteile von verwandter Drehung miteinander vereinigte. Ich erhielt hierdurch folgende sieben Fraktionen:

Fraktion		Inhalt
1	−61° (aus −60,75° und −61,25°)	ca. 205 ccm
2	−55° („ −54,25° „ −55,75°)	„ 200 „
3	−45° („ - 44° „ −46°)	„ 200 „
4	−38°	„ 45 „
5	−26,5°	„ 100 „
6	−18,5°	„ 90 „
7	±0° („ −0,75° „ +1°)	„ 35 „

Bei den Elementaranalysen derselben fand ich:

Fraktion									
1	0,1795 g	gaben	0,5723 g	CO_2	und	0,1893 g	H_2O,
2	0,2232 g	„	0,7129 g	CO_2	„	0,2339 g	H_2O,
3	0,2035 g	„	0,6517 g	CO_2	„	0,2150 g	H_2O,
4	0,1775 g	„	0,5706 g	CO_2	„	0,1880 g	H_2O,
5	0,2003 g	„	0,6444 g	CO_2	„	0,2119 g	H_2O,
6	0,2563 g	„	0,8221 g	CO_2	„	0,2720 g	H_2O,
7	0,2043 g	„	0,6452 g	CO_2	„	0,2148 g	H_2O.

Hieraus berechnen sich für

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7
C =	86,96%	87,10%	87,32%	87,67%	87,74%	87,48%	86,13%
H =	11,80%	11,72%	11,82%	11,85%	11,83%	11,87%	11,76%

Berücksichtigt man, daß den Kohlenwasserstoffen von der Formel $(C_5H_8)_x$ ein C-Gehalt von 88,16% und ein H-Gehalt von 11,84% zukommt, so kann man den oben angeführten Resultaten entnehmen, daß das Gurjunbalsamöl aus Kohlenwasserstoffen von dieser Zusammensetzung besteht, die im vorliegenden Falle durch eine geringe Beimengung von Harzsäuren verunreinigt waren. Da somit an der Bildung des Gurjunbalsamöles sauerstoffhaltige Verbindungen nicht beteiligt sind, so konnte ich das Öl weiter durch Vakuumdestillation über Natrium reinigen.

Zwei auf diese Weise gereinigte Fraktionen, deren eine[1]) 49°, deren andere[2]) 35,5° nach links drehte, verwandte ich zur Molekulargewichtsbestimmung, die mir folgende Werte lieferte.

---

[1]) Sdp. bei 12 mm Druck 125—125,5°.
[2]) Sdp. bei 12 mm Druck 125,5—126°.

Molekulargewichtsbestimmung
(Gefriermethode nach Beckmann).
Benzol. K = 51.

I ($\alpha_D = -49^0$)

(Menge des Lösungsmittels = 17,0208 g).

0,0509 g gaben $\Delta_1 = 0{,}067^0$, entspr. 227,6 Mol.-Gew.,
0,3604 g „ $\Delta_2 = 0{,}528^0$, „ 204,5 „ „ .

II ($\alpha_D = -35{,}5^0$)

(Menge des Lösungsmittels = 17,2750 g).

0,0949 g gaben $\Delta_1 = 0{,}144^0$, entspr. 194,6 Mol.-Gew.,
0,4673 g „ $\Delta_2 = 0{,}668^0$, „ 206,5 „ „ .

Das für $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$ berechnete Mol.-Gew. = 204,2.

Es zeigt sich somit, daß die Kohlenwasserstoffe des Gurjunbalsamöles der Sesquiterpenreihe angehören. Eine sichere Vermutung für diese Tatsache war, wie bereits in der Einleitung angedeutet, der Höhe des Siedepunktes des Öles zu entnehmen.

Zur weiteren Orientierung bestimmte ich die Molekularrefraktion der oben angeführten sieben Fraktionen. Der Berechnung legte ich die Formel

$$\frac{(n^2 - 1) \cdot p}{(n^2 + 2) \cdot d}$$

von Lorenz-Lorentz zugrunde. Die hierbei erhaltenen Werte sind folgende:

Fraktion	n_D	d	Mol.-Refr.
1	1,50094	0,92494	65,033
2	1,50094	0,92525	65,010
3	1,50131	0,92460	65,099
4	1,50214	0,92664	65,046

[1]) Den Brechungsexponenten n_D bestimmte ich mit dem Pulfrichschen Refraktometer und das Volumgewicht d mit dem Pyknometer. Das Molekulargewicht p ergab sich für $C_{15}H_{24}$ zu 204,192. Hierbei war H mit 1,008 in Rechnung gesetzt worden.

Fraktion	n_D	d	Mol.-Refr.
5	1,50103	0,92728	64,880
6	1,50187	0,92965	64,805
7	1,50168	0,92993	64,768

Molekularrefraktion berechnet für $C_{15}H_{24}$:

Kettenförmig	Monocyklisch	Bicyklisch	Tricyklisch	Tetracyklisch
69,57	67,76	66,15	64,45	62,74.

Wie ersichtlich, besteht das Gurjunbalsamöl wenn nicht ganz, so doch hauptsächlich aus tricyklischen Sesquiterpenen. Es macht sich auch hier ein Unterschied zwischen den ersten und letzten, den stärker- und schwächerdrehenden Fraktionen geltend. Ob derselbe der Eigenart der in dem Öle enthaltenen tricyklischen Sesquiterpene zuzuschreiben ist, oder ob sich vornehmlich in den ersten vier Fraktionen in geringeren Mengen ein bicyklischer Sesquiterpenkohlenwasserstoff beigemengt findet, läßt sich nicht entscheiden.

Der Einfachheit halber nehme ich vorläufig an, daß sich das Gurjunbalsamöl aus nur zwei tricyklischen Sesquiterpenen zusammensetzt, deren eines die Polarisationsebene stark nach links ablenkt, während das andere schwach rechtsdrehend ist. Heine & Co.[1]) gaben dem im Gurjunbalsamöl enthaltenen Sesquiterpen, ohne es näher zu charakterisieren, die Benennung „Gurjunen". Ich will diese Bezeichnung für die Gesamtheit der Sespuiterpene des Gurjunbalsamöles beibehalten. Das stark linksdrehende Sesquiterpen nenne ich alsdann α-Tricyklogurjunen, das den polarisierten Lichtstrahl wenig nach rechts drehende β-Tricyklogurjunen.

4. Versuch, durch fortgesetzte fraktionierte Destillation das Öl nach Möglichkeit in seine stark links- und schwach rechtsdrehenden Anteile zu zerlegen.

Es lag nun nahe zu versuchen, durch fortgesetztes fraktioniertes Destillieren eine Trennung von α- und β-Tricyklo-

[1]) Ausstellungsliste Paris 1900.

gurjunen nach Möglichkeit herbeizuführen. Ich nahm ein — 44,5° drehendes Öl in Arbeit. Nach vielfach wiederholtem Fraktionieren, bei dem immer die Anteile von verwandter Drehung miteinander vereinigt wurden, erhielt ich schließlich neun über Natrium gereinigte Fraktionen, deren physikalische Konstanten in folgender Tabelle zusammengefaßt sind.

Fraktion	α_D	$n_{D\,20°}$	$d_{17°}$	Mol.-Refr.	Inhalt
1	— 82,25°	1,50223	0,9211	65,447	ca. 10 ccm
2	— 73°	1,50306	0,9230	65,404	„ 34 „
3	— 69°	1,50269	0,9226	65,391	„ 42 „
4	— 58,5°	1,50325	0,9238	65,368	„ 58 „
5	— 50,5°	1,50260	0,9243	65,261	„ 29 „
6	— 38,75°	1,50352	0,9270	65,172	„ 58 „
7	— 20,25°	1,50417	0,9282	65,158	„ 25 „
8	— 7,25°	1,50435	0,9286	65,150	„ 15 „
9	+ 12°	1,50417	0,9288	65,116	„ 6 „

Die ersten vier Fraktionen waren fast farblos, die anderen schwach hellgelb. Zwischen erster und letzter Fraktion besteht, wie ersichtlich, wieder ein beträchtlicher Drehungsunterschied, der, noch größer als der früher erhaltene, die Anwesenheit von Isomeren im Gurjunbalsamöl außerordentlich deutlich zu erkennen gibt. Die Molekularrefraktionen liegen insgesamt etwas höher als die zuvor angeführten und vergrößern dadurch die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines bicyklischen Sesquiterpens (Bicyklogurjunen) im Öl. Das Verhältnis der einzelnen Fraktionen zueinander ist jedoch bezüglich der Molekularrefraktion nahezu genau dasselbe wie früher beobachtet, sodaß die Wahrscheinlichkeit, eine einigermaßen scharfe Trennung der Bestandteile des Gurjunbalsamöles durch fortgesetzte fraktionierte Destillation herbeiführen zu können, nach dem Verhalten der Molekularrefraktion nur gering ist. Die erhebliche Vergrößerung des Drehungsunterschiedes jedoch sowie die so-

gleich zu beschreibende Beobachtung lassen es andererseits nicht unberechtigt erscheinen anzunehmen, daß man mit viel Beharrlichkeit vielleicht doch eine leidlich gute Trennung der Komponenten des Gurjunbalsamöles auf dem angegebenen Wege zu erzielen imstande sein wird. Die angedeutete Wahrnehmung bezieht sich auf die Verschiedenheit, welche die ersten und letzten beiden von den oben angeführten neun Fraktionen bezüglich ihrer Siedepunkte zeigen. Zur möglichst genauen Bestimmung derselben bediente ich mich bei der Destillation beider Ölmengen, die ich unter 12 mm Druck ausführte, des auf Seite 20 Anm. beschriebenen, für diesen Zweck besonders geeigneten Kolbens.

Die erste + zweite Fraktion ging fast vollkommen bei 119° über. Während des Destillierens der letzten Tropfen nur stieg die Temperatur um etwa 3°.

Die achte + neunte Fraktion begann ebenfalls bei 119° überzugehen, destillierte jedoch hauptsächlich bei 122,5 bis 123,5° und stieg dann allmählich im Siedepunkt noch bis etwa 130°.

Daß die beiden destillierten Ölmengen sich durch ihre Siedepunkte deutlich unterscheiden, ist offenbar. Eine gute Trennung der Bestandteile des Gurjunens schien jedoch selbst in diesen ersten und letzten Anteilen der von mir ausgeführten fraktionierten Destillation noch nicht von statten gegangen zu sein, da beispielsweise sonst wohl die achte + neunte Fraktion nicht bereits bei 119° hätte beginnen dürfen überzugehen.

5. Einiges über den Siedepunkt des Öles.

An dieser Stelle möchte ich einige Siedepunktsbeobachtungen über das Gurjunbalsamöl nachtragen. Aus den Tab. I und II auf Seite 19 geht hervor, daß das Öl bei 124,75° unter 12 mm Druck zu sieden begann. Bei späteren Versuchen begegnete

ich jedoch bisweilen der Erscheinung, daß das Überdestillieren des Öles unter dem gleichen Druck bereits bei etwa 121,75° einsetzte und bei 124° schon nahezu vollkommen beendet war. Die Ursache dieser Unterschiedlichkeiten war in erster Linie in den in Größe und Gestalt verschiedenartigen, von mir zum Fraktionieren benutzten Kugelapparaten zu suchen.

Ich hielt es daher für geboten, um den wahren Siedepunkt des Gurjunbalsamöles möglichst richtig festzustellen, mich hierzu des bereits erwähnten, für diesen Zweck besonders geeigneten Kolbens zu bedienen, in dessen Dampfraum, wie auf Seite 20 Anm. beschrieben, sich das 17 cm lange Thermometer befand, das vor dem Gebrauch nachgeprüft und als richtiggehend befunden worden war.

Gurjunbalsamöl (nur durch Wasserdampfdestillation gereinigt) begann unter 12 mm Druck überzugehen bei 122,75° und war bis 124,5° zum größten Teile überdestilliert. Dann folgten bis 132° noch geringe Mengen und hierauf nur noch wenige Tropfen.

Gurjunbalsamöl (bereits über Natrium destilliert) siedete unter 12 mm Druck bei 123,25—123,75°. Beim Übergehen der letzten Anteile stieg die Temperatur bis auf 128°.

Als Siedepunkt des Gurjunbalsamöles kann man somit nennen:

a) für weniger reines Öl: 122,75—124,5° } 12 mm Druck.
b) für reineres Öl: 123,25—123,75° }

6. Über einen Rückgang in der Drehung des Öles beim längeren Stehen desselben.

Die von Bacon[1]) gemachte Beobachtung, daß Gurjunbalsamöl nach anderthalbjähriger Aufbewahrung in einer Glas-

[1]) Berichte von Schimmel & Co., 1909, II, S 135; vergl. auch Philippine Journ. of sc. **4** (1909), A, S. 121.

stöpselflasche nicht unbeträchtlich in der Drehung zurückgegangen war, kann ich insofern bestätigen, als ich nach mehrmonatigem Stehen von Gurjunbalsamöl in gut mit Glasstopfen verschlossener Flasche ebenfalls einen Rückgang der Drehung um mehrere Grade feststellen konnte. Entgegen Bacon glaube ich jedoch sagen zu dürfen, daß die Belichtung nicht die Ursache der Erscheinung ist. Denn das von mir diesbezüglich untersuchte Öl hatte fast während der ganzen Zeit im Dunkeln gestanden. Der Vorgang ist jedenfalls auf eine Polymerisation[1]) zurückzuführen, die wohl durch den Einfluß von Licht begünstigt werden mag, doch auch ohne denselben von statten geht.

7. Kurze Zusammenfassung.

Bevor ich zur Besprechung zweier Versuche zur Gewinnung kristallinischer Anlagerungsprodukte aus dem Gurjunbalsamöl übergehe, möchte ich kurz zusammenfassen, was von Bedeutung bisher von mir über das Öl festgestellt wurde.

Das Gurjunbalsamöl besteht nur aus Sesquiterpenen. Zum mindesten sind an der Zusammensetzung des Öles zwei tricyklische Sesquiterpene beteiligt, deren eines stark linksdrehend ist, bei etwa 119° unter 12 mm Druck siedet und von mir mit dem Namen α-Tricyklogurjunen belegt wurde, deren anderes schwach nach rechts dreht, bei ca. 122,5—123,5° unter 12 mm Druck siedet und als β-Tricyklogurjunen bezeichnet wurde. Ein eventuell vorhandenes bicyklisches Sesquiterpen (Bicyklogurjunen) würde vornehmlich in den ersten zwei Dritteln der beim Destillieren des Öles übergehenden Fraktionen zu suchen sein.

Gurjunbalsamöl, das zuvor nur durch Wasserdampfdestillation gereinigt wurde, siedet in der Hauptsache bei

[1]) Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, I, (1906), S. 10.

122,75—124,5° unter 12 mm Druck, während Öl, das bereits über Natrium destilliert wurde, unter dem gleichen Druck größtenteils bei 123,25—123,75° übergeht.

8. Versuche, durch Anlagerung von Salzsäure und von Nitrosylchlorid an Gurjunbalsamöl kristallinische Produkte zu erhalten.

I.

In eine durch Kältemischung gut gekühlte Lösung einer stark bezw. schwach linksdrehenden Fraktion von Gurjunbalsamöl im gleichen Volumen absoluten Äthers leitete ich trockenes Salzsäuregas ein. Nach kurzer Zeit trat die den Sesquiterpenen charakteristische Verfärbung ein. Die von Flückiger beobachtete Eigenschaft des Gurjunbalsamöles, Salzsäure zu absorbieren, ohne jedoch ein kristallinisches Chlorhydrat zu geben, konnte ich bestätigen.

Da bekanntermaßen Salzsäure leicht invertierend einwirkt, so lag es nahe, aus dem entstandenen flüssigen Additionsprodukt die Salzsäure abzuspalten und auf Invertierung des Öles zu prüfen. Auf diese Weise vermochte ich die Bildung eines Gemenges neuer Kohlenwasserstoffe festzustellen, auf die ich jedoch erst später zurückkommen werde.

II.

Auch ein kristallinisches Nitrosochlorid konnte sowohl aus einer hoch- als auch aus einer niedrigdrehenden Fraktion Gurjunbalsamöles nicht erhalten werden, weder bei Verwendung von alkoholischer, noch von ätherischer, noch von wässriger Salzsäure und Äthyl- bezw. Amylnitrit. Schon während jedes der Versuche färbte sich die anfangs grüne Lösung gelbgrün, dann dunkelgelb, und nach längstens einigen Stunden hatte sie unter geringer Gasentwicklung eine dunkelbraune Färbung angenommen, wodurch sich das Mißlingen der Reaktion erwies.

Zwischen den schwach- und den starkdrehenden Anteilen des Öles war ein Unterschied nur insofern wahrzunehmen, als bei ersteren die grüne Farbe länger bestehen blieb, denn bei letzteren.

9. Oxydation des Gurjunbalsamöles.

Während es mir weder durch Behandeln mit gasförmiger Salzsäure noch mit Nitrosylchlorid gelungen war, feste Abkömmlinge aus dem Gurjunen zu gewinnen, schlug ich den Weg der Oxydation, der sich schon bei verschiedenen Sesquiterpenen, wie beispielsweise beim Caryophyllen und Cedren, als günstig erwiesen hatte, mit Erfolg ein. Ich oxydierte mit Kaliumpermanganat sowohl in wässriger als auch in Acetonlösung. Beiderseits erhielt ich die gleichen Reaktionsprodukte, doch waren die beim Oxydieren in Acetonlösung erzielten Resultate ungleich vorteilhafter, sodaß ich hier absehe, auf die Beschreibung der Oxydation in wässriger Lösung näher einzugehen. Von Aceton verwandte ich sowohl das im Handel übliche, als auch molekulares, das bekanntermaßen ein besonders reines Produkt darstellt. Ich glaubte mit dem letzteren infolge seiner Reinheit noch bessere Ergebnisse erzielen zu können, als mit dem gebräuchlichen Aceton. Meine Vermutung bestätigte sich jedoch nicht, sondern es schien sich sogar das Gegenteil zu zeigen, sodaß ich fast annehmen möchte, daß gerade die Verunreinigungen des Acetons gewissermaßen katalytisch den Verlauf der Oxydation begünstigten.

Die Oxydation führte ich unter Verwendung von gewöhnlichem Aceton als Lösungsmittel folgendermaßen aus.

50 g durch Vakuumdestillation gereinigten Öles wurden in einer $^1/_2$ Liter-Flasche in 250 ccm Acetons gelöst. Hierauf setzte ich bis zur Trübung der Lösung Wasser hinzu und schließlich wieder bis zum Klarwerden der Flüssigkeit Aceton. Zu dem Gemisch gab ich nach und nach 78 g (eine etwas

größere als die auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge)[1]) feingepulverten Kaliumpermanganats in Portionen von etwa 3 g hinzu. Nach jedem Zusatz von Kaliumpermanganat ließ ich die Flasche so lange auf der Schüttelmaschine schütteln, bis die rote Farbe der Flüssigkeit verschwunden war. Hierbei achtete ich darauf, daß sich die Lösung nicht merkbar erwärmte. Nach Vollendung der Oxydation, deren Dauer anderthalb bis zwei Tage betrug, versetzte ich das Reaktionsgemisch in einem geräumigen Rundkolben mit Wasser und schickte zum Abdestillieren des Acetons so lange Wasserdämpfe durch die Flüssigkeit hindurch, bis das Destillat anfing sich zu trüben. Den viel Braunstein enthaltenden Kolbenrückstand saugte ich auf einer breiten Nutsche ab. Alsdann wusch ich den Manganschlamm gut mit heißem Wasser und mit Äther aus. Zum Zwecke möglichst quantitativer Ausbeute nahm ich das Mangandioxyd nochmals in heißem Wasser auf, digerierte kurze Zeit auf dem Wasserbade und saugte wiederum auf der Nutsche ab. Das Filtrat ätherte ich zweimal aus und erhielt dadurch die indifferenten und sauren Oxydationsprodukte getrennt; die sauren blieben im Wasser gelöst zurück, während die indifferenten vom Äther aufgenommen wurden. Nach Verdunsten des letzteren erhielt ich an indifferenten Anteilen durchschnittlich etwa 82% des zur Oxydation verwandten Öles.

Aus dem bei der Oxydation entstandenen Säureteil konnte ich trotz vieler Mühen keinen kristallinischen, dem Gurjunen entstammenden Körper gewinnen. Ich legte meinen zahlreichen Versuchen die Erfahrungen zugrunde, die man beim Caryophyllen[2]) und beim Cedren[3]) in dieser Hinsicht gemacht hatte.

---

[1]) Infolge der eigenen Oxydationsfähigkeit des Acetons wurde der Überschuß an Kaliumpermanganat gewählt.

[2]) A. Loesche, Inaug.-Diss., 1909, S. 48ff.

[3]) A. Hoffman, Inaug.-Diss., 1907, S. 30.

Günstiger war das Ergebnis, das ich bei der Untersuchung der indifferenten Anteile oxydierten Gurjunbalsamöles erzielte. Der Verlauf der Fraktionierung dieser indifferenten Produkte sei durch folgende Tabellen veranschaulicht:

Tabelle I.

Zur Oxydation verwandt: 50 g Öl, $\alpha_D = -67{,}5^0$.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Gewicht g	Farbe
41 g indiff. Produkte	1	123,25—126,25°	12	—25°	—	gelb
	2	126,25—165,25° (schnell ansteigend)		— 3°	—	kirschrot
	3	165,25—177,75°		—	6,6	dunkel-kirschrot
	4	177,75—189,75°		—	3,0	

Tabelle II.

Zur Oxydation verwandt: 50 g Öl, $\alpha_D = -18{,}5^0$.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Gewicht g	Farbe
41,5 g indiff. Produkte	1	121,5 - 128,5°	12	+2,75°	—	nahezu farblos
	2	128,5 —164,25°		—	—	gelb
	3	164,25—176,75°		—	—	bernsteingelb
	4	176,75—188°		—	—	kirschrot

Tabelle III.

Zur Oxydation verwandt: 150 g Öl, $\alpha_D = -50^0$.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Gewicht g	Farbe
123 g indiff. Produkte	1	121,5—130° Hauptmenge bei 121,5°	12	—18°	67,45	fast farblos
	2	130—158,75°		— 1,5°	10,15	bernsteingelb
	3	158,75—195,75°		—57°	34,40	kirschrot

Tabelle IV.

Zur Oxydation verwandt: 350 g Öl, $\alpha_D = -36{,}5°$.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Gewicht g	Farbe
289 g indiff. Produkte	1	123,5—126°	12	−18,5°	56	fast farblos
	2	126–128°		− 9,5°	60,6	hellgelb
	3	128–142°		+ 6,25°	52	gelb
	4	142—165°		+ 5,5°	11,2	orange
	5	165—178°		−50,5°	55	gelbrot
		Hauptmenge bei 176–177°				

Betrachtet man zunächst die erste Fraktion in diesen Tabellen, so zeigt sich erstens, daß dieselbe in der Regel fast farblos erhalten wurde, während Gurjunbalsamöl bekanntlich erst nach vielfach wiederholtem Fraktionieren und dann auch nur in den höherdrehenden Anteilen nahezu farblos gewonnen werden konnte, und zweitens gibt sich in der ersten Fraktion gegenüber dem Ausgangsöl eine bedeutende Verschiebung der Drehung nach rechts hin zu erkennen. Um nun zu ergründen, in welchem Verhältnis das in der ersten Fraktion erhaltene Öl zum Ausgangsöl stand, bezw. ob die erste Fraktion nur Kohlenwasserstoffe enthielt oder auch Oxydationsprodukte, welche die Änderung der Drehung bewirkten, unterwarf ich Fraktion 1 aus Tabelle II der Elementaranalyse. Die hierbei erhaltenen Werte sind:

0,2436 g gaben 0,7800 g CO_2 und 0,2589 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden:
C = 88,16%	87,32%
H = 11,84%	11,89%.

Es zeigt sich also, daß Oxydationsprodukte der ersten Fraktion nur sehr schwach beigemengt sind. Hieraus folgt aber, daß die große Unterschiedlichkeit in der Drehung der ersten

Fraktion und des zur Oxydation verwandten Öles mit höchster Wahrscheinlichkeit auf einer höheren Oxydationsfähigkeit des α-Tricyklogurjunens gegenüber dem β-Tricyklogurjunen beruht, indem sich das System der Bestandteile des Gurjunbalsamöles durch die Oxydation in dem nicht oxydierten Öle nach dem β-Tricyklogurjunen hin verschiebt.

Daß die in den vorliegenden Tabellen angeführten Fraktionen 1, die gemäß der obigen Elementaranalyse aus unoxydiertem Öle bestehen, tatsächlich tricyklische Sesquiterpene sind, bestätigen die folgenden zwei Molekularrefraktionsbestimmungen der Fraktionen 1 aus Tabelle I und II.[1])

Fraktion	Tabelle	α_D	n_D	d	Mol.-Refr.
1	I	—25°	1,50426	0,93423	64,746
1	II	+2,75°	1,50233	0,93193	64,698

Bei einer Fraktionierung der Fraktionen 1 wurden, wie naturgemäß zu erwarten war, stärker- und schwächerdrehende Anteile erhalten. Fraktion 1 aus Tabelle II lieferte hierbei ein +0° drehendes, farbloses Destillat, während der wahrscheinlich infolge des Erhitzens durch geringe Verharzung gelb gewordene Rückstand 17,5° nach rechts drehte. Der Verlauf der Destillation von Fraktion 1 aus Tabelle III war folgender:

Tabelle V.

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	119,25—120°	12	—25°	farblos
2	120—122,75°		— 9°	hellgelb
3	122,75—130°		+11°	gelb
Rückstand			etwa —5°[2])	kirschrot

[1]) Zum Vergleich siehe die berechneten Werte auf S. 24.
[2]) Durch Verdünnen mit Äther bestimmt.

Selbst die erste Fraktion dieser Destillation lenkte die Polarisationsebene nur um 25° nach links ab, während, wie aus Tabelle III hervorgeht, das zur Oxydation verwandte Ausgangsöl 50° nach links drehte. Diese Erscheinung spricht für die Richtigkeit der Annahme einer leichteren Oxydierbarkeit des starkdrehenden α-Tricyklogurjunens gegenüber der schwachdrehenden β-Verbindung.

Um festzustellen, ob sich das Gurjunen vollkommen oxydieren läßt, unterwarf ich die vereinigten Fraktionen 1 Tabelle I, 1 Tabelle II, 1 und 2 Tabelle V, deren Gemisch den polarisierten Lichtstrahl um 16,25° nach links drehte, von neuem der Oxydation. Die aus der Destillation der indifferenten Anteile dieser Oxydation erhaltenen Fraktionen 1 (Sdp. 120,5 bis 128,5° bei 12 mm Druck) und 2 (Sdp. 128,5—142,5° bei 12 mm Druck) oxydierte ich nochmals. Bei der Fraktionierung der hieraus gewonnenen indifferenten Produkte erhielt ich folgendes Ergebnis:

Tabelle VI.

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	120,5—162,5° (sofort und gleichmäßig ansteigend)	12	etwa + 92° (wegen Materialmangels durch Verdünnen mit Äther bestimmt)	farblos
2	162,5—172,5° Hauptmenge bei 171,5—172,5°			bis etwa 171,5° farblos, dann ganz schwach gelblich

Die erste Fraktion, die an Menge etwa doppelt so groß war als die zweite, lieferte, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Werte:

0,1411 g gaben 0,4310 g CO_2 und 0,1510 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden:
C = 88,16 %	83,30 %
H = 11,84 %	11,97 %.

Aus dem Verhalten des Gurjunbalsamöles bei fortgesetzter Oxydation der noch unoxydierten Teile läßt sich somit auf die völlige Oxydierbarkeit des Öles schließen.

Bemerkenswert ist noch die auf Kosten des β-Tricyklogurjunens zu nehmende Unterschiedlichkeit in der letzten Oxydationsübersicht hinsichtlich Drehung und Farbe gegenüber den früher angeführten Oxydationstabellen, fernerhin die Tatsache, daß sich die bei der ersten Oxydation Gurjunbalsamöles unangegriffen gebliebenen Anteile etwas schwerer oxydierbar zeigten als das Ausgangsöl. Im Gegensatz zu diesem verschiedenen Verhalten von α- und β-Tricyklogurjunen konnte ich jedoch bei meinen späteren Versuchen auch eine große Übereinstimmung beider Isomeren feststellen, indem bei der Oxydation beider ein und dieselbe Verbindung gewonnen werden konnte. Auf diese Versuche will ich im folgenden näher eingehen.

10. Über ein Semicarbazon aus den indifferenten Oxydationsprodukten des Gurjunbalsamöles.

Aus den unter 12 mm Druck von etwa 160°[1]) an übergehenden indifferenten Anteilen oxydierten Gurjunens erhielt

[1]) Auch aus Fraktionen unter $160^{\circ}{}_{12\,mm}$ konnte ich, allerdings in nur kleineren Mengen, das Semicarbazon gewinnen. Die Ursache hiervon liegt in der unscharfen Trennung der oxydierten Produkte durch nur einmaliges Fraktionieren. Wie sich später zeigen wird, siedet das zugrunde liegende Keton unter 12 mm Druck zwischen 170 und 180°, dürfte also bei guter Trennung unter 160° nicht anzutreffen sein.

ich, gleichviel, ob ein stark- oder schwachdrehendes Öl in Arbeit genommen worden war, ein Semicarbazon,[1]) durch dessen Bildung die Anwesenheit eines Ketons oder Aldehyds unter den Oxydationsprodukten des α- wie auch des β-Tricyklogurjunens nachgewiesen war. Nehmen wir vorläufig an, es liege ein Keton vor.

Zur Darstellung des Semicarbazons gab ich eine alkoholische Lösung von 2 Teilen ketonhaltiger Fraktion (Sdp. über $160^0{}_{12\ mm}$) zu einer wässrigen Lösung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 Teilen Natriumacetat und fügte bis zur eben eintretenden Lösung Alkohol hinzu. Sowohl zur Lösung des Öles als auch zu der von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat wurden zweckmäßig nur sehr geringe Mengen von Alkohol bezw. Wasser verwandt. Das Semicarbazon begann häufig sofort, spätestens aber nach wenigen Stunden auszufallen und hatte sich nach einem, höchstens zwei Tagen gänzlich abgeschieden. Reiben mit einem Glasstabe beschleunigte die Ausscheidung. Die Reinigung des Semicarbazons geschah in der Weise, daß ich es zunächst auf porösem Ton abpreßte, alsdann in heißem Wasser aufnahm und schließlich nach Absaugen und abermaligem Trocknen auf Ton aus heißem absoluten Äthylalkohol mehrfach umkristallisierte. Die weißen Kriställchen bildeten übereinanderlagernd Büschel und zeigten in völlig reinem Zustande einen Schmelzpunkt von 234° unter Zersetzung (Bräunung und Aufsteigen von Gasblasen).

Elementar- und Stickstoffanalyse des Körpers ergaben folgende Werte:

I. 0,1221 g gaben 0,3118 g CO_2 und 0,1038 g H_2O
II. 0,1255 g „ 0,3191 g CO_2 „ 0,1084 g H_2O

[1]) Dasselbe wurde beispielsweise aus den Fraktionen 3 und 4 von Tabelle I wie aus Fraktion 2 von Tabelle VI in etwa gleich guter Ausbeute erhalten.

III. 0,1034 g gaben 0,2632 g CO_2 und 0,0870 g H_2O
IV. 0,1240 g „ 16,9 ccm feuchtes Stickgas bei 16,5° und 743 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden:			
$C_{16}H_{27}ON_3$:	$C_{16}H_{25}ON_3$:	I	II	III	IV
C = 69,25%	69,76%	69,64%	69,34%	69,41%	
H = 9,81%	9,15%	9,51%	9,66%	9,41%	
N = 15,16%	15,27%				15,41%.

Nach den erhaltenen Ergebnissen muß es unentschieden bleiben, ob dem Semicarbazon die Zusammensetzung $C_{16}H_{27}ON_3$ oder $C_{16}H_{25}ON_3$ zukommt und ob ihm demgemäß ein Keton von der Formel $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{22}O$ zugrunde liegt. Aus späteren Beobachtungen scheint allerdings hervorzugehen, daß das Keton die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ besitzt, sodaß also wahrscheinlich der Formel $C_{16}H_{27}ON_3$ für das Semicarbazon der Vorzug gebührt.

Um mich über die Ausbeuteverhältnisse zu orientieren, zerlegte ich Fraktion 5 von Tab. IV durch Fraktionieren in vier Anteile und setzte diese getrennt auf Semicarbazon an.

Zunächst sei die Destillation von Fraktion 5, Tab. IV hier wiedergegeben:

Tabelle VII.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Gewicht g	Farbe
55 g	1	145—171° Hauptmenge zwischen 167 und 171°	12	— 28°	19,1	rotgelb
	2	171—175°		— 58°	15,8	rötlichgelb
	3	175—180° Hauptmenge zwischen 175 und 178°		—67,25°	14,7	gelb
	4	180—181°		etwa —63,75° (mit 2 Teilen Äther verdünnt α_D=—21,25°)	3	rötlichgelb

Aus den entstandenen vier Fraktionen erhielt ich folgende Ausbeuten an Semicarbazon:

I. 18,5 g von Fraktion 1 gaben 5,2 g Semicarbazon (Smp. 229°)
II. 15,3 g „ „ 2 „ 5,9 g „ („ 233°)
III. 14,2 g „ „ 3 „ 6,9 g „ („ 233°)
IV. 2,6 g „ „ 4 „ 1,1 g „ („ 226°).

Hieraus berechnen sich:

I. Ausbeute an Semicarbazon 28,1 % verwandten Öles,
II. „ „ „ 38,6 % „ „
III. „ „ „ 48,6 % „ „
IV. „ „ „ 42,3 % „ „

Wie ersichtlich, lieferte die dritte Fraktion (Sdp. 175 bis 180°$_{12\,mm}$) die beste Ausbeute, sodaß diesen Anteilen des oxydierten Öles der größte Gehalt an Keton zugeschrieben werden muß. Es läßt sich hieraus vermuten, daß der Siedepunkt des Ketons zwischen 175 und 180°$_{12\,mm}$ liegt.

Zur Prüfung auf die optische Aktivität des Semicarbazons versuchte ich zunächst Eisessig als Lösungsmittel zu verwenden. Derselbe zeigte sich jedoch ungeeignet, da er zersetzend auf das Semicarbazon einwirkte. Beckmann und Müller[1]) hatten bei den Menthonsemicarbazonen die gleiche Beobachtung gemacht, und nach vielen vergeblichen Versuchen war es ihnen gelungen, Chloralhydratlösung (2 Teile Chloralhydrat, 1 Teil Wasser) als geeignetes Lösungsmittel zu finden. Dieses Ergebnis konnte ich mit Vorteil auch auf das von mir erhaltene Semicarbazon anwenden. Dasselbe löste sich in geringen Prozentsätzen in der wässrigen Chloralhydratlösung bei schwacher Erwärmung auf und schied sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht wieder ab. Die Lösung erwies sich als optisch aktiv.

Bei der Bestimmung der spezifischen Drehung des Semicarbazons[2]) erhielt ich folgende Werte:

[1]) E. Müller, Inaug.-Diss. (1908), S. 30.

[2]) Durch Hinzugeben von Wasser zu der Lösung konnte das Semicarbazon nach der Bestimmung unverändert und quantitativ zurückgewonnen werden.

		I	II
s	=	0,1039 g	0,1124 g
L (wässr. Chloralhydratlösung)	=	9,7142 g	9,8698 g
p	=	1,0582 %	1,1260 %
d	=	1,3847	1,3996
t	=	17°	17°
l	=	1 dcm	1 dcm
α_D	=	+4,65°	+4,99°
$[\alpha]_D$	=	+317,34°	+316,63°

$[\alpha]_{D\ 17°}$ im Mittel = +316,99°.

Auf die sonderbare Erscheinung, daß das aus dem stark linksdrehenden Öl gewonnene Semicarbazon eine hohe spezifische Drehung nach rechts aufweist, komme ich später zurück.

11. Über die Verwendbarkeit des besprochenen Semicarbazons zur Identifizierung von Gurjunbalsamöl.

Das von mir aus den indifferenten Oxydationsprodukten des Gurjunens gewonnene Semicarbazon ist das erste kristallinische Produkt, das aus dem Gurjunbalsamöl erhalten wurde.[1]) Man wird daher gern der Frage nähertreten, inwiefern es zur Identifizierung des letzteren geeignet ist. In Beantwortung dieser Frage möchte ich folgendes bemerken.

Ein zu prüfendes Semicarbazon ist als Derivat des Gurjunbalsamöles zu betrachten, sobald es

1. in völlig reinem Zustande bei 234° unter Zersetzung schmilzt,
2. die für $C_{16}H_{27}ON_3$ ($C_{16}H_{25}ON_3$) berechneten Analysenwerte ergibt,
3. eine spezifische Drehung von etwa +317° zeigt,

[1]) Aus tricyklischen Sesquiterpenen konnten infolge deren Indifferenz bisher nur äußerst selten auch nur einigermaßen charakteristische Derivate gewonnen werden.

4. durch Schwefelsäure das zugrunde liegende, weiter unten zu beschreibende Keton von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O(C_{15}H_{22}O)$ regenerieren läßt.

Die Erfüllung aller dieser Bedingungen durch das untersuchte Semicarbazon wird sicher erkennen lassen, daß dieses ein Abkömmling des Gurjunbalsamöles ist.[1])

Leider enttäuschte das den Oxydationsprodukten des Gurjunens entstammende Semicarbazon insofern, als es sich, wenigstens vorläufig, nicht geeignet zeigte, in einem Gemisch von Kopaiva- und Gurjunbalsamöl das letztere der beiden Öle nachzuweisen. Bei der Oxydation von 75 g Kopaiva- + 25 g Gurjunbalsamöl mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhielt ich 75 g indifferenter Anteile, die, der Vakuumdestillation unterworfen, folgende fünf Fraktionen ergaben:

Tabelle VIII.

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	128 —129,5°	12	— 29°	farblos
2	129,5—134°		— 20,75°	fast farblos
3	134 —158°		— 6,25°	gelb
4	158 —188°		etwa + 1°[2])	bernsteingelb
5	188 —198°		„ — 16°[2])	„

[1]) Anmerkung: Es seien hier zwei Verbindungen angeführt, die mit dem oben besprochenen Semicarbazon einige Ähnlichkeit zeigen, durch Abweichung in gewissen Punkten jedoch ihre Verschiedenheit von diesem erweisen. Es sind dies das Disemicarbazon des Diketons resp. Ketoaldehyds vom Cedren (A. Hoffman, Inaug.-Diss., 1907, S. 28) und das Semicarbazon, $C_{16}H_{25}ON_3$, des Santalals (Berl. Ber. **40**, 1907, S. 1126). Ersteres schmilzt bei genau der gleichen Temperatur wie das von mir aus den Oxydationsprodukten des Gurjunbalsamöles erhaltene Semicarbazon, unterscheidet sich aber von diesem vollkommen durch seine Zusammensetzung usw., letzteres stimmt in der Zusammensetzung mit ihm überein, nicht aber in den anderen Punkten, soweit diese bekannt sind.

[2]) Ein Gemisch von 1 Teil der Fraktion und 3 Teilen Äther drehte + 0,25°, bezw. — 4°.

Ein kristallinisches Semicarbazon konnte leider nicht erhalten werden.

Gerade die Möglichkeit, die Verfälschung eines Kopaivabalsams durch Gurjunbalsam mit Hilfe des besprochenen Semicarbazons wissenschaftlich nachweisen zu können, hätte diesem eine besondere Bedeutung verliehen. Es soll jedoch heute noch nicht endgültig gesagt sein, daß man nicht vielleicht doch durch Auffindung geeigneter Versuchsbedingungen zum Ziele kommen wird, zumal das Verhalten des Kopaivabalsamöles bei der Oxydation bisher noch nahezu unbekannt ist.

12. Über das dem Semicarbazon zugrunde liegende Keton $C_{15}H_{24}O$ ($C_{15}H_{22}O$).

Beim Hindurchleiten von Wasserdampf durch ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Semicarbazon erlitt letzteres Zersetzung, und es destillierte mit den Wasserdämpfen ein Öl über, das sich bei näherer Untersuchung als das dem Semicarbazon zugehörige Keton erwies. Das grünlichgelbe Öl wurde ausgeäthert und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Es siedete unter 12 mm Druck von 171—181°, wobei der weit größte Teil zwischen 175 und 178° überging, sodaß als Siedepunkt des Ketons 175—178°$_{12\ mm}$ zu betrachten ist. Aus der Elementaranalyse des Öles ist ersichtlich, daß das dem Semicarbazon entsprechende Oxydationsprodukt des Gurjunbalsamöles tatsächlich regeneriert worden ist. Es hat den Anschein, als ob ihm nicht die Formel $C_{15}H_{22}O$, sondern $C_{15}H_{24}O$ zukommt.

0,1541 g gaben 0,4630 g CO_2 und 0,1464 g H_2O.

Berechnet für	$C_{15}H_{24}O$:	$C_{15}H_{22}O$:	Gefunden:
	C = 81,75 %	82,50 %	81,93 %
	H = 10,98 %	10,16 %	10,63 %.

Das spezifische Gewicht des Ketons ergab sich zu 1,01603, der Brechungsexponent zu 1,53029; hieraus folgt für die Molekularrefraktion 66,916. Von den in Betracht kommenden Molekularrefraktionen stimmt die für $C_{15}H_{24}O$ unter Berücksichtigung einer doppelten Bindung berechnete am besten auf den gefundenen Wert;[1]) sie beträgt 66,824. Die Ausbeute an regeneriertem Keton belief sich auf etwa 65 %.

13. Aufklärung über die Rechtsdrehung des Semicarbazons.

Sonderbarerweise drehte das Keton nicht links, wie ich nach dem optischen Verhalten der ketonhaltigen Fraktionen vermutet hatte, sondern es verursachte eine nicht unwesentliche Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts.[2]) Ich verwandte beim Polarisieren Äther als Verdünnungsmittel und fand hierbei für das Keton Drehungswerte zwischen +120 und +130°. Um ganz sicher zu gehen, prüfte ich die optische Aktivität sowohl des Ketons, wie auch der ketonhaltigen Fraktionen nochmals nach, konnte jedoch nur die Unterschiedlichkeit in der Drehungsrichtung beider und somit die Richtigkeit meiner Ablesungen bestätigen. Was folgte aus dieser Beobachtung? Es war schon seinerzeit auffällig, daß die spezifische Drehung des aus linksdrehendem Öl gewonnenen Semicarbazons stark nach rechts gefunden wurde, und ich vermochte dies damals nicht recht zu deuten. Nun aber habe ich für diese Erscheinung in der unerwarteten Beobachtung hinsichtlich der Drehung des Ketons eine Erklärung gefunden. Es zeigte sich nämlich, daß das Keton beim Ansetzen mit Semicarbazid genau das zu seiner

---

[1]) Die für $C_{15}H_{24}O$ ohne doppelte Bindung berechn. Mol.-Refr. = 65,117,
„ „ $C_{15}H_{22}O$ „ „ „ „ „ = 63,015,
„ „ $C_{15}H_{22}O$ mit 1 doppelten „ „ „ = 64,722.

[2]) Ganz ähnliche, wenn auch nicht so stark ausgesprochene Verhältnisse fand Semmler beim Santalal (Berl. Ber. **40**, 1907, S. 1127, 1128).

Regenerierung verwandte Semicarbazon mit all seinen Eigenschaften, so auch der spezifischen Drehung nach rechts, zurücklieferte. Hieraus folgte aber, daß das in den ketonhaltigen Fraktionen befindliche Keton dem regenerierten vollkommen identisch und infolgedessen wie dieses trotz der Linksdrehung der betreffenden Fraktionen rechtsdrehend war. Damit aber war die Rechtsdrehung des Semicarbazons völlig und zwanglos geklärt.

Was die in den ketonhaltigen Fraktionen außer dem Keton enthaltenen Oxydationsprodukte des Gurjunbalsamöles betrifft, so folgt aus dem soeben Gesagten, daß diese sehr stark nach links drehen müssen, da sie trotz der Beimengung des rechtsdrehenden Ketons eine beträchtliche Ablenkung der Polarisationsebene nach links bewirken. Des weiteren läßt sich über ihre Zusammensetzung aus der Elementaranalyse einer unter 12 mm Druck bei 159—196° übergehenden Fraktion sagen, daß sie in ihrer Gesamtheit sauerstoffreicher sind als das Keton. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1913 g gaben 0,5512 g CO_2 und 0,1820 g H_2O.

Berechnet für	$C_{15}H_{24}O$:	$C_{15}H_{22}O$:	Gefunden:
	C = 81,75 %	82,50 %	78,57 %
	H = 10,98 %	10,16 %	10,64 %.

14. Nachweis der Ketonatur des Oxydationsproduktes.

Bisher wurde das dem besprochenen Semicarbazon zugrunde liegende Oxydationsprodukt immer als mit Ketonatur ausgestattet betrachtet. Den Beweis für die Berechtigung hierzu konnte ich zwar nicht mit absoluter Sicherheit erbringen, doch ist aus dem Verhalten des fraglichen Oxydationsproduktes weiteren Oxydationsversuchen gegenüber ziemlich bestimmt zu schließen, daß wir es mit einem Keton zu tun haben. Bei der Behandlung mit fuchsinschwefliger Säure mochte es allerdings fraglich erscheinen, ob nicht vielleicht doch ein Aldehyd

vorliege, da sich bald eine Rotviolettfärbung der Lösung zeigte. Bekanntlich tritt jedoch diese Erscheinung bisweilen auch bei Ketonen auf, sodaß man der Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure keinen maßgebenden Wert beilegen darf.

Der Versuch, das auf seine Natur hin zu untersuchende Oxydationsprodukt weiter zu oxydieren, wurde in Eisessiglösung mit Chromsäure ausgeführt. Doch weder in der Kälte noch beim Erhitzen auf ca. 90° konnte selbst unter Verwendung einer für etwa 4 Atome Sauerstoff berechneten Chromsäurelösung eine Säure mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome erhalten werden. Es fand zwar in der Hitze eine Oxydation augenblicklich statt, indem sofortige Entfärbung eintrat. Bei allen Versuchen wurde jedoch die Hauptmenge des Öles völlig unverändert zurückgewonnen, was durch die Bildung des bekannten Semicarbazons erwiesen wurde. Die Oxydation hatte sich somit nur auf einen kleinen Teil des Öles erstreckt, für den der sämtliche Sauerstoff verbraucht worden war. Diese Erscheinung aber spricht mit ziemlicher Sicherheit für die Ketonatur des fraglichen Oxydationsproduktes.

15. Über die Bildung von Hydrazidicarbonamid.

Ehe ich auf einige mit dem Keton ausgeführte Reaktionen eingehe, möchte ich noch kurz auf eine Erscheinung zu sprechen kommen, die sich sowohl bei der Regenerierung des Ketons wie auch bei der Wasserdampfdestillation des bei der Fällung des Semicarbazons zurückbleibenden Öles zeigte. In beiden Fällen schied sich nach Beendigung der Wasserdampfdestillation im Destillationskolben beim Erkalten der Flüssigkeit ein gelblichweißer Körper aus. Dieser war in heißem Wasser wie in heißem Eisessig löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Äther. Ich reinigte ihn durch Waschen mit heißem Alkohol und Umkristallisieren aus Wasser. In reinem

Zustande sah er weiß aus und schmolz, langsam erhitzt, bei 256—257° unter lebhafter Zersetzung. Seine wässrige Lösung reduzierte intensiv ammoniakalische Silberlösung. Gemäß diesen beobachteten Eigenschaften zeigte sich der Körper identisch mit Hydrazidicarbonamid,[1]) das bekanntlich aus Semicarbazid durch Erhitzen unter Hydrazinabspaltung entsteht.

16. Oxim des Ketons, $C_{15}H_{24}NOH$ ($C_{15}H_{22}NOH$).

Zur Lösung von 4 g des Ketons in wenig Alkohol wurde eine wässrige Lösung von 2,8 g Hydroxylaminchlorhydrat (also eines guten Überschusses dieses Reagens) und von 3,4 g Natriumbicarbonat hinzugegeben. Alsdann fügte ich noch bis zum völligen Klarwerden des Flüssigkeitsgemenges Alkohol zu. Das Reaktionsgemisch wurde drei bis fünf Tage lang im verkorkten Erlenmeyerkölbchen teilweise bei Zimmertemperatur, teilweise unter schwacher Erwärmung auf dem Wasserbade auf etwa 30° stehen gelassen. Hierauf gab ich es in eine Kristallisierschale und goß nach dem Abdunsten des Alkohols die wässrige Flüssigkeit von dem halberstarrten Reaktionsprodukt ab. Erst schien es, als ob dieses nicht in feste Form gebracht werden könne; eine Reihe diesbezüglich angestellter Versuche schlug fehl. Schließlich gelang es mir aber doch, zum erwünschten Ziele zu kommen. Der hierfür eingeschlagene Weg war folgender. Das in Äther gelöste Oxim wurde zur Entfernung der durch die Reaktion bedingten wasserlöslichen Beimengungen dreimal im Scheidetrichter gut mit Wasser ausgeschüttelt. Hierauf wurde es nach Ablassen der wässrigen Schicht etwa 12 Stunden lang über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und alsdann nach Abfiltrieren im

[1]) Berl. Ber. **27** (1894), S. 57; Ann. **270** (1892), S. 44; Berl. Ber. **35** (1902), S. 4215. Wie aus der angegebenen Literatur ersichtlich, fanden Auwers und Keil den Schmelzpunkt des Hydrazidicarbonamids zu 257°, während Thiele und Curtius ihn zu 245 bezw. 246° angeben.

Exsikkator durch Evakuieren desselben vom Äther befreit. Es hinterblieb ein hellgelbes, amorphes, äußerst voluminöses Pulver. Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Oxim zeigte sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich. Ferner löste es sich leicht in kalter konzentrierter Salzsäure, schwer hingegen in heißer Kalilauge, in kalter fast gar nicht. Die Oximidogruppe konnte durch Phenylisocyanat nicht nachgewiesen werden, da weder bei Zimmertemperatur noch bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ein Phenylurethan erhalten wurde. Das Oxim begann bei etwa 43° zu erweichen und schmolz zwischen 50 und 60° zu einer hellgelben durchsichtigen Perle zusammen. Der Destillation unterworfen, ging es unter 12 mm Druck bei 204° als gelbe, ölige Masse über, die schon im Destillationsrohr sehr zäh wurde. Die Elementaranalyse des Oxims ergab folgende Werte:

I. 0,1488 g gaben 0,4130 g CO_2 und 0,1447 g H_2O,
II. 0,1589 g gaben 0,4414 g CO_2 und 0,1504 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{15}H_{24}NOH$:	$C_{15}H_{22}NOH$:	I.	II.
C =	76,53%	77,19%	75,69%	75,75%
H =	10,71%	9,94%	10,88%	10,59%.

Es zeigt sich somit, daß sich das Oxim des in Reaktion gebrachten Ketons gebildet hat. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt ihm die Formel $C_{15}H_{24}NOH$ zu. Daß das Produkt noch geringe Verunreinigungen aufwies, läßt sich, zumal es amorpher Natur ist, sehr wohl denken.

17. Versuch, ein kristallinisches Chlorhydrat des Oxims zu erhalten.

In eine absolut-ätherische, durch Kältemischung gut gekühlte Lösung des Oxims leitete ich trockenes Salzsäuregas

ein. Die Lösung trübte sich bald, wurde jedoch bei weiterem Einleiten wieder klar. Nachdem sich die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt hatte, gab ich sie in eine Kristallisierschale. Es hinterblieb nach Verdunsten der ätherischen Salzsäure ein gelbes, dickliches Öl, das jedoch Kristalle nicht ausschied. Das Öl war in Äther und Petroläther unlöslich, in Benzol nur zum Teil, in Alkohol jedoch leicht löslich. Die Anwesenheit von Chlor wurde qualitativ nachgewiesen, sodaß sich ein öliges Chlorhydrat gebildet zu haben schien.

18. Versuch, das Oxim zu reduzieren und Anlagerung von Salzsäure an das Reaktionsprodukt.

Zu einer alkoholischen Lösung des Oxims gab ich allmählich zehnmal soviel Natrium hinzu, als Oxim verwandt worden war. Um eine fortdauernde, gleichmäßige Entwickelung von Wasserstoff aufrecht zu erhalten, fügte ich gegen Ende des Versuches abwechselnd etwas Wasser und etwas Alkohol zur Lösung zu. Nachdem sämtliches Natrium aufgebraucht war, erwärmte ich das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, verdünnte es alsdann im Scheidetrichter stark mit Wasser und ätherte das Reaktionsprodukt aus. Die ätherische Lösung zog ich hierauf mit 50 %iger Schwefelsäure aus, machte sodann die schwefelsaure Lösung durch Natronlauge schwach alkalisch und ätherte wieder aus. Das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende, über geglühtem Natriumsulfat getrocknete, zähe, gelbe Öl hatte weder Amingeruch, noch gab es mit Platinchlorid ein Chloroplatinat, sodaß die Entstehung eines Amins entweder zu verneinen war oder aber doch nur in geringem Maße sich vollzogen haben konnte. Andererseits war es auch möglich, daß die Hydrierung an einer anderen Stelle im Oximmolekül stattgefunden hatte, als dies bei der Bildung eines Amins der Fall gewesen wäre, indem eine im Oxim

eventuell noch vorhandene Kohlenstoffdoppelbindung durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome abgesättigt worden war.

In der Hoffnung, ein kristallinisches Chlorhydrat des eventuellen Reduktionsproduktes zu erhalten, leitete ich in eine absolut-ätherische, durch Kältemischung gekühlte Lösung des letzteren trockene, gasförmige Salzsäure ein. Eine anfangs auftretende Trübung verschwand bald wieder. Nach Sättigung der Lösung mit Salzsäuregas goß ich die Flüssigkeit in eine Kristallisierschale und erhielt nach Abdunsten der ätherischen Salzsäure ein rötlichgelbes Öl, aus dem nach einigen Tagen Kristalle in allerdings nur geringer Menge herauskamen. Eine vorherige Zugabe von Alkohol erwies sich für das Ausscheiden der Kristalle als vorteilhaft. Das rötlichgelbe Öl zeigte genau dieselben Löslichkeitsverhältnisse als das beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung des Oxims gewonnene Öl, auch wurden bei der Darstellung beider Produkte Übereinstimmungen beobachtet, sodaß die Annahme nicht von der Hand zu weisen ist, daß bei dem Reduktionsversuche das Oxim größtenteils unverändert zurückgewonnen wurde und daß nur die Bildung der sich aus dem rötlichgelben Öle ausscheidenden Kristalle auf ein Amin oder ein anderes Hydrierungsprodukt zurückzuführen ist.

Der aus dem rötlichgelben Öl auskristallisierte Körper sah gelblichweiß aus. Er wurde durch Absaugen von der anhaftenden, öligen Flüssigkeit getrennt und auf porösen Ton gestrichen. In Alkohol gelöst gab er mit wässriger Silbernitratlösung versetzt Fällung von Chlorsilber, wodurch er auf seine Natur als Chlorhydrat hinwies. Sowohl in Alkohol wie auch in Chloroform zeigte er hohe Löslichkeit. Vor der Reinigung schmolz er bei 257° unter Zersetzung (Schwarzfärbung), nach dem Umkristallisieren aus Chloroform + wenig Benzol bei 258°. Seine Chloranalyse ergab folgende Werte:

0,0279 g gaben 0,0150 g AgCl.

Berechnet für			Gefunden:
$C_{15}H_{24}NOH \cdot HCl$:	$C_{15}H_{26}NOH \cdot HCl$:	$C_{15}H_{25}NH_2 \cdot HCl$:	
Cl = 13,05 %	12,95 %	13,76 %	13,29 %.

Der gefundene Chlorgehalt des Körpers gibt nur Auskunft darüber, daß sich eine der angeführten Verbindungen gebildet zu haben scheint. Etwas Genaueres läßt sich jedoch durch die Chlorbestimmung nicht erkennen. Eine Elementaranalyse konnte nicht angefertigt werden, da die vorliegende Substanzmenge zu gering war. Ich glaube mich für eine der beiden Formeln $C_{15}H_{25}NH_2 \cdot HCl$ oder $C_{15}H_{26}NOH \cdot HCl$ entscheiden zu sollen. Eine bestimmte Wahl zwischen beiden vermag ich jedoch nicht zu treffen.

19. Hydrazon des Ketons, $C_{15}H_{24}N \cdot NHC_6H_5$ ($C_{15}H_{22}N \cdot NHC_6H_5$).

0,4 g Keton wurden mit 0,8 g Phenylhydrazin (also einem sehr großen Überschuß von diesem Reagens) und mit 1,5 ccm 50 %iger Essigsäure im Erlenmeyerkölbchen zusammengegeben. Sogleich schied sich als Reaktionsprodukt eine rote, halbfeste Masse aus. Alle Versuche, dieselbe vollkommen fest zu erhalten, scheiterten. Zur Reinigung des vermutlichen Hydrazons verfuhr ich folgendermaßen. Um eventuell beigemengtes Phenylhydrazin zu entfernen, schüttelte ich die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter. Salzsaures Phenylhydrazin schied sich jedoch nicht ab. Nunmehr wusch ich die ätherische Lösung des Hydrazons mehrfach mit Wasser, trocknete sie alsdann ca. 12 Stunden lang über Chlorcalcium und saugte nach dem Abfiltrieren den Äther im Exsikkator durch Evakuieren des letzteren ab. Es hinterblieb ein rotes, klebriges Produkt. Die Elementaranalyse desselben lieferte folgende Werte:

0,0787 g gaben 0,2338 g CO_2 und 0,0673 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{21}H_{30}N_2$:	$C_{21}H_{28}N_2$:	
C =	81,22 %	81,76 %	81,01 %
H =	9,74 %	9,15 %	9,57 %.

Die Bildung des Hydrazons hat sich somit vollzogen. Dieses scheint nach den gefundenen Analysenwerten die Zusammensetzung $C_{21}H_{30}N_2 = C_{15}H_{24}N \cdot NHC_6H_5$ zu haben. Auch die Formel des Hydrazons weist demnach auf ein Keton von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ hin.

20. Invertierung des Gurjunbalsamöles und daran anschließend einige Versuche mit dem invertierten Produkt.

Wie ich bereits auf Seite 29 dieser Arbeit sagte, stellte ich fest, daß Salzsäure invertierend auf das Gurjunbalsamöl einwirkt. Eine absolut-ätherische, mit Salzsäuregas unter Kältemischungskühlung gesättigte Lösung von Gurjunen (gleiche Teile Öl und Äther) ließ ich bei Zimmertemperatur zwei Tage lang stehen. Alsdann saugte ich die ätherische Salzsäure an der Saugpumpe ab, schüttelte die zurückbleibende, dickliche, dunkelrotviolettfarbene Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Äther mit einer wässrigen Natriumkarbonatlösung gut durch und ließ nach Abtrennung der wässrigen Schicht das in Äther gelöste Öl über Nacht zur Entfernung des Wassers über festem Kaliumhydroxyd stehen. Nach Abdunsten des Äthers verfuhr ich sodann zum Zwecke der Abspaltung der Salzsäure aus dem dickflüssigen Chlorhydrat in Anlehnung an die Vorschrift, die für die Gewinnung des Cadinens aus Cadinendichlorhydrat[1]) besteht.

[1]) Vergl. Heusler, Die Terpene (1896), S. 148.

30 g (50 g) des öligen Salzsäureadditionsproduktes und 30 g (50 g) wasserfreies Natriumacetat übergoß ich mit 120 ccm (200 ccm) Eisessig. Beim Erhitzen des Gemisches am Rückflußkühler spaltete sich die Salzsäure unter reichlicher Ausscheidung von Chlornatrium ab. Nach Beendigung der Reaktion, deren Dauer ich auf etwa anderthalb Stunden ausdehnte, gab ich viel Wasser zu dem Gemisch hinzu und ätherte das salzsäurefreie, auf Invertierung zu prüfende Öl aus. Zur Reinigung desselben wusch ich es mehrfach mit Natronlauge und destillierte es alsdann unter Zugabe von etwas festem Kaliumhydroxyd mit Wasserdämpfen über, was etwa vier (sechs) Stunden in Anspruch nahm. Die Ausbeute an dem erhaltenen Öle war stets nahezu quantitativ. Um es noch von den letzten Verunreinigungen zu befreien, unterwarf ich es einer Vakuumdestillation über Natrium. Im folgenden gebe ich einige Tabellen über den Verlauf der Fraktionierung des nach obiger Behandlung aus verschiedenen Darstellungen gewonnenen Öles.

Tabelle I.

(Das verwandte Gurjunbalsamöl drehte —53,75°).

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	130,5—132,5°	12	—9°	farblos
2	132,5—133,5°		—1,25°	„

Tabelle II.

(Das verwandte Gurjunbalsamöl drehte —57,75°).

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	130,5—132,5°	12	—19,5°	farblos
2	132,5—133°		— 6,25°	fast farblos

Tabelle III.

(Das verwandte Gurjunbalsamöl drehte —24,75°).

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	131—132,5°	12	—30,5°	fast farblos
2	132,5—136°		— 9,5°	„ „

Aus diesen drei Tabellen geht deutlich hervor, daß Salzsäure eine Invertierung des Gurjunbalsamöles verursacht. Sowohl Siedepunkt, Drehung, wie auch Farbe weisen unzweifelhaft darauf hin. Das invertierte Produkt besteht, wie das Ausgangsöl, aus mindestens zwei Isomeren, deren Unterschiedlichkeit bezüglich der Drehung jedoch etwas kleiner ist, als bei den Kohlenwasserstoffen des Gurjunens (vgl. S. 19 und 25). Wie ersichtlich, liefern sowohl stark- wie auch schwachdrehendes Gurjunbalsamöl das gleiche invertierte Produkt. Aus der Elementaranalyse desselben erhielt ich folgende Werte:

I. (Fraktion 1, Tab. I)
0,2076 g gaben 0,6663 g CO_2 und 0,2320 g H_2O,
II. (Fraktion 1 + 2, Tab. II)
0,1852 g gaben 0,5922 g CO_2 und 0,2027 g H_2O,
III. (Fraktion 1 + 2, Tab. III)
0,2343 g gaben 0,7529 g CO_2 und 0,2549 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 88,16%	87,52%	87,20%	87,63%
H = 11,84%	12,50%	12,23%	12,17%.

Es ergibt sich hieraus, daß Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{15}H_{24}$ vorliegen, die noch durch geringe Beimengungen von der Darstellung her verunreinigt zu sein scheinen.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion zeigte an, daß bei der Invertierung die tricyklischen Sesquiterpene in bicyklische

übergingen, was mit der leichten Aufsprengbarkeit mancher tricyklischen Systeme vollkommen in Einklang steht. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich beispielsweise beim Santalal.

Bei der Bestimmung der Molekularrefraktion des invertierten Öles ergaben sich folgende Werte:

Fraktion	Tabelle	d	n_D	Mol.-Refr.
1	I	0,9183	1,50573	66,033
2	I	0,9234	1,50591	65,692
1+2	II	0,9176	1,50426	65,921
1+2	III	0,9195	1,50444	65,805

Molekularrefraktion berechnet für $C_{15}H_{24}$:

Bicyklisch	Tricyklisch
66,15	64,45.

Unter der Annahme zweier Isomeren im invertierten Öle würde man dieselben entsprechend der von mir gegebenen Benennung der beiden tricyklischen Kohlenwasserstoffe im Gurjunbalsamöl und hinsichtlich ihrer Herkunft aus diesen mit α- und β-Bicyklogurjunen zu bezeichnen haben.

Vornehmlich, um eine möglichst hohe Drehungsdifferenz von α- und β-Bicyklogurjunen zu erhalten, unterwarf ich das Gemisch aus dem gesamten vorliegenden invertierten Öle der Vakuumdestillation, wobei ich folgende vier Fraktionen auffing:

Tabelle IV.

	Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Inhalt	Farbe
58 ccm	1	129,5 —130,5°	12	—36,5°	15 ccm	farblos[1])
	2	130,5 —132,25°		—22,25°	17 „	„
	3	132,25—133,25°		—7,75°	13 „	fast
	4	133,25—136,5°		+1,5°	7,75 „	farblos
		Hauptmenge zwischen 133,25 und 134,25°				

[1]) In stärkerer Schicht zeigten alle Fraktionen einen schwach grünlichgelben Schein.

Aus dieser Übersicht ergibt sich zwischen erster und letzter Fraktion ein Drehungsunterschied von 38°. Derselbe hätte durch weitere fraktionierte Destillation der ersten und der vierten Fraktion noch etwas größer erhalten werden können, wenn auch bei weitem nicht so groß als von den Komponenten des Gurjunens.

Ferner geht aus Tab. IV noch hervor, daß sich das β-Bicyklogurjunen als mit schwacher optischer Aktivität nach rechts ausgestattet erweist.

Zur möglichst genauen Feststellung des Siedepunktes des invertierten Öles führte ich mehrere Bestimmungen[1]) aus, die ihn unter 12 mm Druck zu 129,5—132° ergaben. Daß der Siedepunkt des invertierten Öles höher liegt als der des Ausgangsöles, stimmt mit der Ansicht Semmlers[2]) überein, nach der die bicyklischen Sesquiterpene in den meisten Fällen etwas höher sieden als die tricyklischen.

Merkwürdigerweise verhielt sich das invertierte Öl in stärker- wie auch schwächerdrehenden Anteilen der Turnerschen Farbreaktion gegenüber genau wie Gurjunbalsamöl. Somit könnte auch invertiertes Gurjunen nicht zur Verfälschung von Kopaivabalsamöl benutzt werden, ohne der Gefahr unterworfen zu sein, durch die Turnersche Reaktion nachgewiesen zu werden.

Bei einer Oxydation des invertierten Gurjunbalsamöles verhielt sich dieses in manchen Punkten ähnlich dem Gurjunen, in manchen wiederum nicht. So konnte z. B. ein Semicarbazon nicht gewonnen werden. Aus 15 g — 6,25° drehenden Öles resultierten 11,5 g indifferenter Produkte, die bei der Destillation folgendes Verhalten zeigten.

---

[1]) Über die Ausführung vgl. S. 20, Anm.

[2]) Semmler, Die ätherischen Öle, II (1906), S. 547.

Tabelle V.

Fraktion	Sdp.	Druck mm	α_D	Farbe
1	132—137°	12	—20,5°	farblos
2	137—159°		—	gelb
3	159—187°		—	rötlichbraun

Die erste Fraktion war bei weitem am größten, sie betrug etwa 80% der übergegangenen Anteile, während ca. je 10% auf die zweite und dritte Fraktion entfielen.

Bemerkenswert ist noch das Ansteigen der Linksdrehung in der ersten Fraktion gegenüber dem zur Oxydation verwandten Öle. Bei der Fraktionierung der indifferenten Oxydationsprodukte des Gurjunbalsamöles wurde bekanntlich gerade das Gegenteil beobachtet.

Ein Nitrosochlorid konnte aus dem invertierten Öle weder bei Verwendung von alkoholischer Salzsäure und Äthylnitrit noch von salzsäuregesättigtem Eisessig und Äthylnitrit erhalten werden. Auffällig war es, daß die Lösung immer sehr lange grün blieb, sie wechselte nur von hell- zu dunkelgrün, braun wurde sie erst ehestens nach etwa einem Tage. Es ist zu vermuten, daß ein Nitrosochlorid, zu dessen Bildung sich erfahrungsgemäß und aus leicht einzusehenden Gründen die bicyklischen Sesquiterpene besser eignen als die tricyklischen, nur deshalb nicht gewonnen werden konnte, weil die vorhandenen Isomeren störende Einflüsse aufeinander ausübten.

Ein Versuch, die durch die Molekularrefraktion erwiesenen zwei doppelten Bindungen im Molekül des invertierten Öles auch chemisch durch Addition von Brom nachzuweisen, scheiterte an einer ziemlich stark auftretenden Entwicklung von Bromwasserstoff, ganz abgesehen von einer sogleich einsetzenden Verfärbung, die die Sesquiterpene bekanntlich leicht durch Halogene bezw. Halogenwasserstoffsäuren erleiden.

Auch durch Salzsäure konnten die beiden doppelten Bindungen nicht nachgewiesen werden, indem sich das Salzsäuregas nur an eine derselben addierte. Diese müssen also verschiedenartiger Natur sein. Das durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas bis zur Sättigung in eine durch Kältemischung gekühlte, absolut-ätherische Lösung sowohl einer stark linkswie auch einer schwach rechtsdrehenden Fraktion invertierten Öles erhaltene Additionsprodukt wurde nach Absaugen der ätherischen Salzsäure mehrfach mit Wasser, Natriumkarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, solange bis letzteres schließlich völlig neutral reagierte. Nach Ablassen der wässrigen Schicht wurde die ätherische Lösung des Chlorhydrates durch Stehen über Chlorcalcium von dem noch beigemengten Wasser befreit. Alsdann wurde der Äther im Exsikkator durch Evakuieren des letzteren abgedunstet. Das dickliche, dunkelbraunviolette Öl ergab, der Chloranalyse unterworfen, folgende Werte:

I. (Chlorhydrat eines $-36{,}5^0$ drehenden Öles)
0,2069 g gaben 0,1225 g AgCl,

II. (Chlorhydrat eines $+1{,}5^0$ drehenden Öles)
0,1878 g gaben 0,1129 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{15}H_{24} \cdot HCl$:	$C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$:	I	II
$Cl = 14{,}73\,\%$	$25{,}59\,\%$	$14{,}64\,\%$	$14{,}86\,\%$.

Es zeigt sich also, daß von 1 Molekül des invertierten Öles nur 1 Molekül Salzsäure addiert wurde.

Hiermit mögen meine Versuche über das aus dem Gurjunen gewonnene Invertierungsprodukt beschlossen sein.

21. Richtigstellung einer Angabe von Utz[1]) aus seiner Arbeit: „Die Farbenreaktionen zum Nachweise von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam".

Zum Schlusse meiner Betrachtungen über das Gurjunbalsamöl möchte ich noch auf einen Irrtum zu sprechen kommen,

[1]) Chem. Revue der Fett- und Harzindustrie **15** (1908), S. 218ff.

den Utz in seiner Arbeit: „Die Farbenreaktionen zum Nachweise von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam“ begeht. Es ist dieselbe Arbeit, in der genannter Forscher mit großer Wärme für die Turnersche Farbreaktion eintritt, die ich in der Einleitung der vorliegenden Abhandlung über Gurjunbalsamöl bereits würdigend besprach.

Unter anderem schreibt nun Utz folgendes:

„Kann man zu einer endgültigen Entscheidung auf direktem Wege[1]) nicht gelangen, so verwendet man mit Vorteil das aus der vorliegenden Probe abdestillierte ätherische Öl, besonders die über 200° C übergehenden Anteile. Da nämlich bekanntermaßen das ätherische Öl des Gurjunbalsams einen viel höheren Siedepunkt hat, als das des Kopaivabalsams, so wird in den höher siedenden Anteilen des zu untersuchenden Balsams sich das Gurjunöl befinden und leicht nachzuweisen sein.“

Der Hinweis, daß man, um eine Verschärfung der Farbreaktion zu erzielen, sich des ätherischen Öles des zu untersuchenden Kopaivabalsams bedienen solle, ist vollkommen gerechtfertigt, denn bekanntlich liefern die Harzbestandteile von Kopaiva- und Gurjunbalsam nur schwache oder gar keine Färbungen. Unrichtig jedoch ist das, was Utz alsdann sagt. Ich wüßte nicht, wann jemals der Siedepunkt des Gurjunbalsamöles „viel höher“ gefunden worden wäre als der des Kopaivabalsamöles. Überall und immer fand ich letzteren[2]) zu etwa 245—275°, ersteren[3]) dagegen zu 255—256° angegeben.

[1]) D. h. unter direkter Verwendung des auf Verfälschung zu prüfenden Kopaivabalsams.

[2]) Vergl. hierzu beispielsweise: Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle (1899), S. 267, 582; Bornemann, Die flüchtigen Öle des Pflanzenreiches (1891), S. 360; Berichte von Schimmel & Co., 1908, I, S. 142.

[3]) Vergl. hierzu Arch. d. Pharm. 241 (1903), S. 374, 382; Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, II. Aufl. (1906), S. 493; The Sesquiterpenes, A Monograph by Schreiner, (1904), S. 86.

Es zeigt sich also, daß, wenn man so will, das Gurjunbalsamöl etwa in der gleichen Höhe siedet als das Kopaivabalsamöl, aber durchaus nicht „viel höher“. Aus der Tatsache, daß beide Öle sich nur aus Sesquiterpenen zusammensetzen,[1]) folgt ohne weiteres, daß große Siedepunktsunterschiedlichkeiten überhaupt nicht bestehen können.

[1]) Vergl. A. Hahn, Inaug.-Diss. 1909, S. 78, sowie vorliegende Arbeit, S. 23 und 28.

B. Über Caryophyllen.

1. Zusammensetzung und chemisches Verhalten des „Nitrokörpers“ vom Schmelzpunkt 125—125,5°[1]).

Einleitung.

Wenn man nach Klemm[2]) die bei der Darstellung des α-Caryophyllen-Nitrosochlorids zurückbleibenden Mutterlaugen bei gewöhnlicher Temperatur langsam eindunsten läßt, so scheidet sich in gelblich gefärbten Kristallaggregaten eine bereits früher auf anderem Wege von Lewinsohn[3]) aufgefundene Substanz aus, die nach Reinigung aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther bei 164° ohne Zersetzung schmilzt. Läßt man weiterhin die harzigen Mutterlaugen dieses Körpers längere Zeit an Licht und freier Luft stehen, so gewinnt man nach Klemm noch eine zweite Verbindung, die aus verdünntem Alkohol gereinigt bereits bei 125—125,5° ohne Zersetzung schmilzt.

Auf diese letztere Substanz will ich in folgendem näher zu sprechen kommen. Da ich der in seiner Dissertation ausgesprochenen Ansicht Klemms, daß sie Nitronatur besitze, besonders infolge der außerordentlichen Beständigkeit der Verbindung gegenüber Reduktionsversuchen der verschiedensten Art nicht beitreten konnte, so stellte ich eine Reihe von Versuchen und theoretischen Erwägungen an, um mir einen

[1]) A. Klemm, Inaug.-Diss., 1909, S. 26.
[2]) l. c., S. 24.
[3]) A. Lewinsohn, Inaug.-Diss., 1908, S. 47.

klareren Einblick in die Natur der beiden Sauerstoffatome der fraglichen Verbindung zu verschaffen. Vorausschickend bemerke ich, daß meine Bemühungen von Erfolg gekrönt waren, indem es mir gelang, an der Hand meiner Ergebnisse die Annahme der Nitronatur des Körpers als auf einem Irrtum beruhend zu widerlegen.

Bevor ich jedoch zu meinen eigenen Versuchen und Betrachtungen über die zu besprechende Substanz übergehe, will ich vorerst die von Klemm über dieselbe gemachten Mitteilungen kurz anführen. Gemäß den von ihm erhaltenen Analysenergebnissen spricht Klemm der Verbindung die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{25}NO_2$ zu. Er teilt ferner mit, daß der Körper Bromeisessig und Bromtetrachlorkohlenstoff nicht entfärbe, also gesättigte Natur besitze, daß er schwach rechtsdrehend, vielleicht bei völliger Reinheit optisch inaktiv sei und schließlich, daß er sehr geringe Reaktionsfähigkeit aufweise, indem er sich verschiedentlichen Reduktionsversuchen hartnäckig widersetzte. Selbst hundertstündiges Kochen mit der dreißigfachen Menge Natriumamalgam habe ihn kaum zu verändern vermocht. Wie schon erwähnt, läßt diese große Beständigkeit des Körpers gegenüber Reduktionsversuchen sich nicht mit dem Vorhandensein einer Nitrogruppe in Einklang bringen. Daß Klemm dennoch eine solche in der Verbindung annahm, war für mich, wie bereits angeführt, der Grund dazu, mich eingehender dem Studium des Körpers zuzuwenden.

Eigene Versuche und Betrachtungen.

a) Bestätigung des Nichtvorhandenseins einer Doppelbindung.

Bromeisessig wurde, wie Klemm bereits feststellte, nicht entfärbt. Auch bei einer Aceton- bezw. Alkohollösung des

Körpers, zu der ich einige Tropfen einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung gab, konnte ich eine raschere Entfärbung nicht beobachten als bei einem blinden Versuche, den ich nebenher unter sonst völlig gleichen Bedingungen anstellte. Beide Ergebnisse gestatten also den durch Klemm bereits ausgesprochenen Schluß, daß eine Äthylenbindung im Molekül des in Frage stehenden Körpers nicht vorhanden ist.

b) Versuche zur Feststellung einer Oximidogruppe.

In kalter konzentrierter Salzsäure war der Körper leicht löslich, in Kali- und Natronlauge jedoch unlöslich. Da es eine Reihe von Oximidoverbindungen gibt, welche die gleiche Eigenschaft aufweisen, so schien es mir nicht unberechtigt zu sein, die Möglichkeit der Anwesenheit einer Oximidogruppe im Molekül des diskutierten Körpers in nähere Erwägung zu ziehen. Carbanil wirkte zwar auf die absolut-ätherische Lösung der Verbindung nicht ein, auch führte mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges des Körpers mit Phenylisocyanat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade eine Veränderung der Verbindung nicht herbei, doch ist durch diese Versuche die Abwesenheit einer Hydroxyl- und somit einer Oximidogruppe nicht erwiesen, denn es gibt Verbindungen, welche bestimmt eine Hydroxylgruppe enthalten, mit Carbanil jedoch nicht reagieren.

c) Verhalten gegenüber anderweitigen Reagentien.

Eine Aldehyd- oder Ketongruppe konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden, da der Körper, mit den berechneten Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in der bekannten Weise angesetzt, ein Semicarbazon nicht lieferte.

Durch mehrstündiges Erhitzen am Steigrohr in etwa 10%igem alkoholischem Kali auf siedendem Wasserbade erlitt der Körper keinerlei Veränderung.

d) Bildung eines kristallinischen Chlorhydrates.

Infolge der Leichtlöslichkeit der Verbindung in kalter konzentrierter Salzsäure versuchte ich ein Chlorhydrat darzustellen, indem ich in eine durch Kältemischung stark gekühlte absolut-ätherische Lösung des Körpers trockenes Salzsäuregas einleitete. Nachdem sich die Lösung einigermaßen mit dem Gas gesättigt hatte, begann ein pulverförmiger Körper auszufallen, der sich nach kurzer Zeit zu größeren Kristallen umbildete. Ein anderes Mal verschwand bei langsamerem Einleiten der pulverförmige Niederschlag wieder, und erst nach einiger Zeit schied sich von neuem ein Körper in Form größerer Kristalle aus. Ein drittes Mal schließlich wurde beobachtet, daß sich der zuerst ausgefallene Körper beim Schütteln wieder löste und erst dann nicht mehr in Lösung ging, als sich die Lösung bereits stärker mit Salzsäuregas gesättigt hatte. Dann bildete sich der pulverförmige Niederschlag zu größeren Kristallen um. Sehr bald nach Bildung dieser Kristalle beendete ich das Einleiten des Gases. Alsdann saugte ich den festen, weißen Körper an der Nutsche ab, reinigte ihn durch Übergießen mit wenig Äther und unterwarf ihn der Chloranalyse. Diese Operationen mußten sehr rasch ausgeführt werden, da, wie sich inzwischen herausgestellt hatte, unter Salzsäureabgabe der Ausgangskörper regeneriert wurde. Das Chlorhydrat erweist sich also als sehr unbeständig, was auf eine nur lockere Bindung der addierten Salzsäure hindeutet. Die Chloranalyse lieferte folgende Werte:

I 0,1868 g gaben 0,1303 g AgCl,
II 0,1632 g „ 0,1205 g „
III 0,1347 g „ 0,1011 g „
IV 0,1527 g „ 0,1341 g „

Gefunden:

	I	II	III	IV
Cl =	17,24 %	18,25 %	18,55 %	21,71 %

Berechnet für

$C_{15}H_{23}NO_2 \cdot HCl$:	$C_{15}H_{25}NO_2 \cdot HCl$:	$C_{16}H_{27}NO_2 \cdot HCl$:[1])	$C_{17}H_{29}NO_2 \cdot HCl$:[1])
Cl = 12,41 %	12,32 %	11,75 %	11,23 %

und für

$C_{15}H_{23}NO_2 \cdot 2HCl$:	$C_{15}H_{25}NO_2 \cdot 2HCl$:	$C_{16}H_{27}NO_2 \cdot 2HCl$:[1])	$C_{17}H_{29}NO_2 \cdot 2HCl$:[1])
Cl = 22,01 %	21,87 %	20,97 %	20,13 %

Unter Berücksichtigung der Zersetzlichkeit des Chlorhydrates nehme ich die Bildung eines 2 Moleküle HCl enthaltenden Additionsproduktes, dem ich gemäß meinen Ausführungen auf Seite 67 die Zusammensetzung $C_{17}H_{29}NO_2 \cdot 2\,HCl$ zuschreibe, als ziemlich gewiß an. Es läßt sich nunmehr vielleicht die Vermutung aufstellen, daß der zuerst entstehende, pulverförmige Niederschlag das Monochlorhydrat darstellt, das durch weiteres Sättigen mit Salzsäuregas in das durch die Analyse dargelegte Dichlorhydrat übergeht. Unter Voraussetzung der Anwesenheit einer Oximidogruppe darf man wohl annehmen, daß sich die beiden Moleküle HCl nacheinander an diese addieren.

Fuhr ich nach der kristallinischen Abscheidung des Dichlorhydrates fort, noch längere Zeit Salzsäuregas einzuleiten, so trat wieder Lösung ein (Trichlorhydrat?). Nach Absaugen der ätherischen Salzsäure hinterblieb ein sirupöses, farbloses Öl, aus dem auf Zugeben von Alkohol wieder der Ausgangskörper in Form von Nadeln herauskam.

Auch nachdem sich der zu untersuchende Körper etwa zwei Wochen lang in gut verschlossener Flasche in alkoholischer Salzsäure gelöst befunden hatte, hinterblieb nach Abdunsten des Lösungsmittels ein Öl, das gleichfalls nach Übergießen mit Alkohol beim Verdunsten desselben den Ausgangskörper zurücklieferte.

---

[1]) Die Begründung für die Berechtigung dieser Formeln findet sich auf Seite 65.

e) Über die Zusammensetzung des Körpers.

Wie bereits erwähnt, erkannte Klemm der Verbindung gemäß den von ihm erhaltenen Analysenresultaten die Zusammensetzung $C_{15}H_{23}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{25}NO_2$ zu. Noch besser als auf diese Formeln stimmen jedoch die Analysenergebnisse des Körpers auf Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{27}NO_2$ sowie $C_{17}H_{29}NO_2$.[1]) Während man für die Entstehung eines Körpers von der Formel $C_{16}H_{27}NO_2$[2]) keine Deutung finden kann, da Methylalkohol bei der Bildung von α-Caryophyllen-Nitrosochlorid nicht in Anwendung kam, ist die Entstehung der Verbindung $C_{17}H_{29}NO_2$ sehr wohl erklärlich. Nach der üblichen Methode verwandte Klemm bei der Darstellung von α-Caryophyllen-Nitrosochlorid als Verdünnungsmittel Äthylalkohol. Nimmt man nun an, daß sich nach beendeter Abscheidung des α-Caryophyllen-Nitrosochlorids in den zurückbleibenden Mutterlaugen noch Nitrosochlorid gelöst befand, so läßt sich analog dem Verhalten der Pinolnitrosochloride,[3]) beim längeren Stehen mit Methyl- bezw. Äthylalkohol ihr Chlor durch eine Methoxyl- bezw. Äthoxylgruppe zu ersetzen, vermuten, daß das in den Mutterlaugen in Lösung verbliebene Caryophyllennitrosochlorid sich mit molekularen Mengen von Äthylalkohol, der von den harzigen Massen zurückgehalten

---

[1]) Vergl. die untenstehende Tabelle.

[2]) Dieser Körper entsteht nach meiner Ansicht bei der Einwirkung von Natriummethylat auf α-Caryophyllen-Nitrosochlorid (vergl. A. Klemm, l. c., S. 28). Klemm erklärt die Bildung des hierbei erhaltenen Reaktionsproduktes durch den Austausch des Chlors im Nitrosochlorid gegen eine Hydroxylgruppe und erteilt der Verbindung die uns nicht unbekannte Formel $C_{15}H_{25}NO_2$ zu. Es zeigt sich jedoch beim Vergleich der von Klemm angeführten Analysenresultate des Körpers mit den von mir für die Zusammensetzung $C_{16}H_{27}NO_2$ berechneten Werten, daß die letztere Formel der Bildung der Verbindung mehr Rechnung trägt als die von Klemm angegebene und daß somit bei der oben genannten Reaktion ein Methoxylkörper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{27}NO_2$ zu entstehen scheint.

[3]) Ann. **306** (1899), S. 281.

worden war, unter Salzsäureaustritt vereinigte.[1]) Die Bildung des entstehenden Körpers, die sich übrigens nach den Beobachtungen von Klemm[2]) nur unter dem Einfluß des Lichtes vollzieht, wird somit nach meiner Annahme, deren Richtigkeit nebenbei bemerkt weiter unten experimentell bewiesen wird, durch einen Austausch des Chlors im Caryophyllennitrosochlorid gegen eine Äthoxylgruppe bewirkt, entspricht also dem Vorgange:

$$C_{15}H_{24}NOCl + C_2H_5OH \longrightarrow C_{15}H_{24}NO \cdot OC_2H_5 + HCl.$$

Die Beständigkeit des Körpers gegen alkoholisches Kali spricht nicht gegen die Annahme einer Äthoxylgruppe.

Es folgt nun eine Gegenüberstellung der für die verschiedenen oben angeführten Verbindungen berechneten und der von Klemm und mir aus den Analysen erhaltenen Werte.

Es berechnen sich für

	$C_{15}H_{23}NO_2$:	$C_{15}H_{25}NO_2$:	$C_{16}H_{27}NO_2$:	$C_{17}H_{29}NO_2$:
C =	72,24%	71,66%	72,39%	73,06%
H =	9,30%	10,03%	10,26%	10,46%
N =	5,62%	5,58%	5,28%	5,02%.

Klemm fand bei seinen Analysen folgende Werte:

C =	72,57%	72,63%	72,56%
H =	10,17%	10,48%	10,13%
N =	5,32%	5,32%.	

Ich erhielt von einer Analyse des Körpers die Werte:

C = 72,62%
H = 10,45%
N = 5,02%.

[1]) Ähnliche Verhältnisse finden sich auch in der Arbeit von Beckmann (Ann. **292** [1896], S. 8, 12) über Kampherpinakon, in der dieser Forscher darlegt, wie ein Versuch, das Chlorpinakonan aus Alkohol umzukristallisieren, das Ergebnis zeitigte, daß das Halogen je nach der Wahl des Alkohols gegen Methoxyl oder Äthoxyl ausgetauscht wurde. — Ich werde in der vorliegenden Arbeit, S. 99, noch auf eine ähnliche Reaktion zu sprechen kommen, bei der ebenfalls in einem Nitrosochlorid Chlor durch Alkoxyl unter Bildung einer bisher unbekannten Verbindung ersetzt wurde.

[2]) A. Klemm, Inaug.-Diss., 1909, S. 27.

I. 0,1243 g gaben 0,3310 g CO_2 und 0,1161 g H_2O.
II. 0,1182 g gaben 5,2 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, daß, wie bereits erwähnt, Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{27}NO_2$ und $C_{17}H_{29}NO_2$ besser auf die erhaltenen Analysenergebnisse stimmen als die von Klemm angeführten Formeln $C_{15}H_{23}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{25}NO_2$, und nach den oben gegebenen Ausführungen entscheide ich mich dahin, daß dem Körper die Zusammensetzung $C_{17}H_{29}NO_2$ zukommt. Besteht diese Formel zu Recht, so muß eine Äthoxylgruppe[1]) im Molekül vorhanden sein. Der Nachweis derselben wird im folgenden Abschnitte geführt.

f) Nachweis der Äthoxylgruppe.

Da nach der von mir angenommenen Bildungsweise des Körpers dieser eine Äthoxylgruppe enthält, so versuchte ich die Anwesenheit derselben vermittelst der Zeiselschen[2]) Methode nachzuweisen. Die erwartete Abscheidung von Jodsilber trat ein. Bei der Bestimmung[3]) erhielt ich folgende Werte:

0,2455 g gaben 0,2057 g AgJ, entspr. 16,07% C_2H_5O.

Es berechnen sich für

	$C_{15}H_{23}NO_2$:	$C_{15}H_{25}NO_2$:	$C_{17}H_{29}NO_2$:
C_2H_5O =	18,08%	17,93%	16,13%

[1]) Der Versuch, α-Caryophyllen-Nitrosochlorid unter Verwendung von Methylalkohol und Methylnitrit an Stelle von Äthylalkohol und Äthylnitrit (vielleicht auch unter Ausschluß von Essigäther?) darzustellen, würde vielleicht zu einem Methoxylkörper von der bereits erwähnten Zusammensetzung $C_{16}H_{27}NO_2$ führen.

[2]) Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verbindungen, II. Aufl. (1909), S. 735.

[3]) Auf 10 ccm Jodwasserstoffsäure (nach Zeisel) wurden 2 ccm Essigsäureanhydrid verwandt.

Durch das sehr gut stimmende Ergebnis ist die vermutete Äthoxylgruppe im Molekül der diskutierten Verbindung unzweifelhaft nachgewiesen und somit der experimentelle Beweis gegen die Nitronatur des Körpers geführt.

g) Versuch, die Natur der Äthoxylgruppe experimentell zu erhärten.

Zufolge der angenommenen Bildungsweise des Körpers $C_{17}H_{29}NO_2$ kann man über die Art der Alkoxylgruppe nicht im Zweifel sein, man muß sie als Äthoxylgruppe betrachten. Nichtsdestoweniger versuchte ich den qualitativen Nachweis der Alkoxylgruppe vermittelst Phenylisocyanats zu führen nach der Methode, deren sich Beckmann[1]) zur Feststellung des Alkoxyls im Methanoxypinakonan bezw. Äthanoxypinakonan des Kamphers bediente. Der Versuch schlug jedoch fehl. Auch ein zweiter, bei dem höhere Hitzegrade angewandt wurden, indem die Temperatur während einer Stunde auf 150—200° und während zwei weiterer Stunden auf ein wenig über 200° gehalten wurde, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Diesmal zeigte sich nur der ledigliche Unterschied, daß der Ausgangskörper sich vollständig verändert hatte, während er beim ersten Versuche, bei dem die Temperatur etwa anderthalb Stunden auf 140° und anderthalb Stunden auf 170° gestanden hatte, in geringen Mengen unverändert zurückerhalten worden war. Daß ein kleiner Teil des verwandten Körpers beim ersten Versuche nicht in Reaktion gegangen war, zeigte sich dadurch, daß sich bei der Wasserdampfdestillation des durch Erhitzen mit Carbanil entstandenen Reaktionsproduktes im Kühler feste Massen ansetzten, die sich als unveränderter Ausgangskörper identifizieren ließen. So ergab der Versuch wenigstens die interessante Eigenschaft

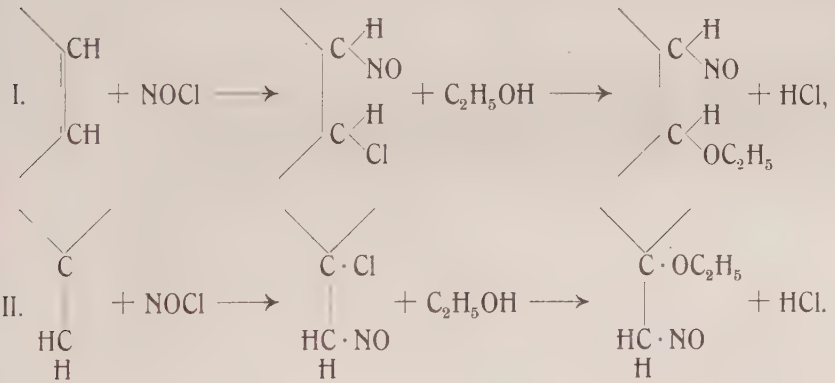
[1]) Ann. 292 (1896), S. 9, 13.

der zu untersuchenden Verbindung, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein.

h) Schlußbetrachtung.

Zum Schlusse möchte ich eine kurze Übersicht über das Ergebnis meiner Versuche und Betrachtungen aufstellen.

Der untersuchte Körper vom Schmelzpunkt 125—125,5°, dem Klemm Nitronatur und die Formel $C_{15}H_{23}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{25}NO_2$ zuschrieb, ist keine Nitroverbindung, sondern besitzt eine Äthoxylgruppe und hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{29}NO_2$. Seine Bildung vollzieht sich vermutlich im Sinne eines der beiden folgenden Schemata:



In Schema I ist die Doppelbindung im Kern des Caryophyllens, in Schema II dagegen in einer Seitenkette angenommen. Auf Grund bestimmter Überlegungen glaube ich dem Reaktionsvorgang nach II den Vorzug geben zu sollen.

Bezüglich der im Laufe der Versuche in Erwägung gezogenen Oximidogruppe nehme ich an, daß diese ursprünglich in der Verbindung nicht vorhanden ist, sondern nur unter dem Einfluß von Säuren durch Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe mit Hilfe eines am selben Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatoms zustande kommt. Dies

würde die Entstehung des Chlorhydrates derart erklären lassen, daß sich primär unter der Säureeinwirkung die Oximidogruppe ausbildet, an die sich in sekundärer Reaktion nacheinander die beiden Moleküle Chlorwasserstoff anlagern.

Die falsche Bezeichnung „Nitrokörper" schlage ich vor, gegen den Namen „Äthoxynitrosocaryophyllen" zu vertauschen.

2. Kritische Betrachtung über einen zweiten, aus Caryophyllen erhaltenen Körper, dem bisher ebenfalls „Nitronatur" zugeschrieben wurde.

Die von Lewinsohn entdeckte Caryophyllenverbindung vom Schmelzpunkt 164° bezw. 162,5—163,5°, die ich zu Beginn des vorigen Kapitels kurz erwähnte, soll mich jetzt noch etwas eingehender beschäftigen.

Im Laufe der Zeit wurden für diese Substanz eine Reihe verschiedener Darstellungsweisen[1]) gefunden. Gemäß den erhaltenen Analysenergebnissen sprachen Lewinsohn, Loesche und Klemm sie übereinstimmend als Nitroverbindung an. Infolge der verschiedenen Gewinnungsarten des Körpers jedoch sowie infolge der Eigenschaft desselben, gleich der im vorigen Kapitel diskutierten Substanz gegenüber Reduktionsversuchen der verschiedensten Art sich äußerst beständig zu zeigen, läßt sich mit Bestimmtheit schließen, daß auch diese Verbindung die Bezeichnung „Nitrokörper" irrtümlicherweise erhielt. Sie zeigt in ihrem Verhalten, so bezüglich Zusammensetzung, Entstehungsweise usw., große Ähnlichkeit mit dem Äthoxynitrosocaryophyllen und stellt vielleicht eine diesem isomere Verbindung dar.

[1]) Vergl. A. Lewinsohn, Inaug.-Diss., 1908, S. 47; A. Loesche, Inaug.-Diss., 1909, S. 29; A. Klemm, Inaug.-Diss., 1909, S. 24, 52.

Die Gewinnungsarten des Körpers nach Seite 47 der Lewinsohnschen und nach Seite 24 der Klemmschen Dissertation entsprechen völlig derjenigen des Äthoxynitrosocaryophyllens und machen somit gemäß den Ausführungen auf Seite 65 meiner Arbeit das Vorhandensein einer Äthoxylgruppe im Molekül der Verbindung sehr wahrscheinlich.

Auch die Entstehungsweise des Körpers aus dem blauen Caryophyllennitrosit nach Loesche spricht für die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe, während sie andererseits auch die Bildung einer Hydroxylgruppe möglich erscheinen läßt. Der Reaktionsvorgang läßt sich folgendermaßen denken:

$$C_{15}H_{24}N_2O_3 + KOC_2H_5(KOH) \longrightarrow C_{15}H_{24}NO \cdot OC_2H_5(C_{15}H_{24}NO \cdot OH) + KNO_2.$$

Im einen Falle würde ein dem Äthoxynitrosocaryophyllen isomerer Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{29}NO_2$, im anderen eine Verbindung von der Formel $C_{15}H_{25}NO_2$ entstehen. Letztere entspricht der bisher angenommenen Zusammensetzung, besitzt jedoch keine Nitro-, sondern, wie ersichtlich, eine Hydroxylgruppe. Die vorliegenden Analysen des Körpers stimmen besser auf $C_{15}H_{25}NO_2$ als auf $C_{17}H_{29}NO_2$ und weisen dadurch mehr auf eine Hydroxylgruppe hin.

Klemm schließlich stellte die diskutierte Verbindung noch auf eine vierte Weise dar, indem er aus β-Caryophyllen-Nitrosochlorid und den Nitrosochloriden vom Schmelzpunkt 122° und 146° durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumäthylat am Rückflußkühler die Salzsäure abspaltete. Diese letztere Gewinnungsart des Körpers gibt nun ein besonders günstiges Mittel an die Hand, um auf die Konstitution desselben zu schließen. Denn der Reaktionsvorgang, der sich bei Abspaltung von Salzsäure aus Nitrosochloriden vollzieht, ist durchaus geklärt. Gemäß Ausführungen,[1]) die ich später geben werde, ist sehr wohl anzunehmen, daß, da in unserem

[1]) Vergl. vorliegende Arbeit, S. 75.

Falle zufolge den vorhandenen Analysenergebnissen eine bloße Abspaltung der Salzsäure aus den Caryophyllennitrosochloriden nicht erfolgt sein kann, das Chlor durch eine Äthoxylgruppe ersetzt wurde. Der Austausch des Chlors durch Hydroxyl ist allerdings auch möglich, wenn auch nicht so wahrscheinlich.

Die genannten Darstellungsweisen des diskutierten Körpers lassen jedenfalls im Verein mit der großen Beständigkeit desselben gegenüber Reduktionsversuchen der verschiedensten Art den sicheren Schluß ziehen, daß die Bezeichnung „Nitrokörper" der Verbindung irrtümlicherweise gegeben wurde.

Bezüglich der Art der das Chlor ersetzenden Gruppe glaube ich mich trotz der mehr für eine Hydroxylgruppe sprechenden Analysenergebnisse für das Vorhandensein einer Äthoxylgruppe im Molekül der Verbindung entscheiden zu sollen.

Inzwischen gelang es Herrn Dr. Deussen, der mich zu dieser Mitteilung freundlichst ermächtigte, bei einer Zeiselbestimmung der fraglichen Verbindung Jodsilberabscheidung zu erhalten. Die quantitative Bestimmung lieferte einen für Äthoxyl etwas, wenn auch nicht wesentlich zu hohen Wert. Immerhin gewinnt durch diese Feststellung die oben ausgesprochene Vermutung, daß die Substanz eine Äthoxylgruppe enthalte, an Wahrscheinlichkeit. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß der diskutierte Körper eine dem Äthoxynitrosocaryophyllen isomere Verbindung darstellt.

II. Untersuchungen in der Monoterpenreihe:

Über Pinen.

Über Pinen.

Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Bei der Behandlung halogenhaltiger Verbindungen mit alkoholischem Kali kam man in der Terpenchemie nicht immer zu Reaktionsprodukten, deren Bildung sich durch den Austritt der anwesenden Halogenwasserstoffsäure vollzog, sondern man beobachtete bisweilen die Erscheinung, daß das alkoholische Kali derart auf die betreffende Verbindung einwirkte, daß, je nachdem man Methyl- oder Äthylalkohol verwandte, das Halogen durch Methoxyl oder Äthoxyl ersetzt wurde. Mitunter gingen bei halogenreichen Verbindungen beide Reaktionen im Molekül nebeneinander vor sich, so beispielsweise beim Limonentetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$[1]), das durch Einwirkung von methyl- bezw. äthylalkoholischem Kali unter Abspaltung von zwei Molekülen Bromwasserstoff und Ersatz eines Bromatoms durch die betreffende Alkoxylgruppe in den gebromten Carveolmethyläther $C_{10}H_{14}Br \cdot OCH_3$ bezw. Carveoläthyläther $C_{10}H_{14}Br \cdot OC_2H_5$ übergeführt wurde. Als weitere Verbindungen, in denen durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder auch von Alkohol allein an Stelle von Halogen Alkoxyl trat, führe ich z. B. an: Pseudo-(β-)Phellandrendibromid,[2]) Tanacetontri-

[1]) Ann. **281** (1894), S. 127 ff.
[2]) Berl. Ber. **36** (1903), S. 1754.

bromid[1]), die verschiedenen Caryophyllennitrosochloride,[2]) die beiden Pinolnitrosochloride[3]) und schließlich das Chlorpinakonan des Kamphers.[4]) Diese Beispiele könnten außer durch weitere bekannte Vertreter des genannten Reaktionsvorganges sicher noch in bedeutendem Umfange vermehrt werden, sobald man sich mit der Aufgabe beschäftigen würde, an halogenhaltigen, diesbezüglich noch nicht untersuchten Terpenverbindungen der verschiedensten Art den Einfluß zu studieren, den diese durch Behandeln mit methyl- bezw. äthylalkoholischem Kali oder auch schon durch Erhitzen mit Alkohol allein erfahren. Bei dem Versuche, neue derartige Beispiele auf experimentellem Wege aufzufinden, gelang es mir, durch Einwirkung von Natriummethylat auf Pinenbisnitrosochlorid neben dem bekannten Nitrosopinen in geringer Menge einen Körper zu erhalten, der die beabsichtigte Bildungsweise aufwies, indem seine Entstehung auf einen Austausch des Chlors gegen Methoxyl zurückzuführen war. Ich werde später auf dieses Produkt näher zu sprechen kommen. Zuvor aber will ich verschiedenes Interessante über einige Verbindungen aus der Pinenreihe mitteilen, in Sonderheit über Pinenbisnitrosochlorid, Pinennitrolbenzylamin und Nitrosopinen, zu deren Studium ich infolge der Darstellung des neuen Methoxylkörpers veranlaßt wurde.

---

[1]) Ann. **275** (1893), S. 179; **286** (1895), S. 109.

[2]) Vergl. meine Ausführungen über Caryophyllen in der vorliegenden Arbeit.

[3]) Ann. **306** (1899), S. 281.

[4]) Ann. **292** (1896), S. 8, 12.

Experimenteller Teil.

1. Über die Darstellung von Pinenbisnitrosochlorid $(C_{10}H_{16}NOCl)_2$.

Das Pinenbisnitrosochlorid, dessen Entdecker Tilden[1]) war und dessen bimolekulare Natur durch v. Baeyer[2]) erkannt wurde, stellte ich nach den Angaben von Wallach[3]) unter Verwendung des Klemmschen[4]) Apparates zur Gewinnung von Nitrosochloriden dar. Zu einem durch Kältemischung stark gekühlten Gemenge von Terpentinöl (100 g), Eisessig (100 g) und Amylnitrit (63,6 g) ließ ich langsam unter guter Rührung des Gemisches rohe Salzsäure (30 ccm) vom spez. Gewicht 1,16 tropfenweise zufließen. Die Ausbeute, welche im besten Falle etwa 25% des verwandten Terpentinöls betrug, hätte nach Wallach durch Benutzung von Äthylnitrit an Stelle von Amylnitrit noch erhöht werden können. Ich bediente mich jedoch des Amylnitrits, da man die mit diesem erhaltenen Ausbeuten immerhin nicht als schlecht bezeichnen kann, andererseits aber Amylnitrit stets als fertiges Präparat zur Verfügung stand. Das Terpentinöl, das amerikanischer Herkunft, also rechtsdrehend war, wurde vor der Verwendung zur Darstellung des Nitrosochlorids durch Fraktionieren gereinigt, und nur die von 156 bis etwa 160° übergehenden

[1]) Jahresber. 1874, S. 214; vgl. ferner Jahresber. 1875, S. 390; 1877, S. 427; 1878, S. 979; 1879, S. 396.

[2]) Berl. Ber. **28** (1895), S. 648.

[3]) Ann. **245** (1888), S. 251; **253** (1889), S. 251.

[4]) A. Klemm, Inaug.-Diss., 1909, S. 14.

Anteile gelangten zur Verarbeitung. Wies das Öl schwächere Drehung auf (z. B. $\alpha_D = +2^0$), so lieferte es in Übereinstimmung mit den diesbezüglichen Angaben von Tilden und von Kremers bessere Ausbeuten an Nitrosochlorid, als wenn es die Polarisationsebene stärker ablenkte. Indem ich gewöhnlich 300 g Terpentinöl auf einmal auf Nitrosochlorid verarbeitete, stellte ich insgesamt etwas mehr denn 1 kg dieses Produktes dar. Gut mit Alkohol ausgewaschen zeigte es den vielfach angegebenen Schmelzpunkt von 103° unter Zersetzung. Eine höhere Reinheit der Substanz erzielte ich durch zweimal nacheinander ausgeführtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol. Hiernach wurde der Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen zu 106,5—107°, bei etwas rascherem Ansteigenlassen der Temperatur zu 108,5° gefunden.

Vollkommen reines Pinenbisnitrosochlorid hat nach Tilden[1]) den Schmelzpunkt 115°. Tilden stellte das Produkt abweichend von der üblichen Methode dar, indem er zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Pinen im zweidrittelfachen Volumen Petroläther eine bei 0° gesättigte Lösung von Nitrosylchlorid in gleichen Teilen Petroläther und Chloroform (enthaltend etwa 8% NOCl) unter gutem Umrühren vorsichtig hinzufügte. Den Schmelzpunkt der mit Alkohol gewaschenen und bei 50° getrockneten Verbindung fand er bei 109—111°; nach dem Umkristallisieren aus Chloroform, das wegen Zersetzungsgefahr zweckmäßig nur mit kleineren Mengen Nitrosochlorids vorgenommen wurde, schmolz dieses bei 115°.

2. Über die Umsetzungsprodukte von Pinenbisnitrosochlorid mit Benzylamin und Piperidin.

Da die Schmelzpunkte der Nitrosochloride in der Monoterpenreihe sehr nahe zusammenliegen, so eignen sich diese

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, I (1904), S. 759; vgl. auch Schimmel & Co., Ber. II (1904), S. 114.

Verbindungen nicht zur Charakterisierung der ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe. Man stellt daher aus diesen Nitrosochloriden durch Umsetzung charakteristische Derivate dar, die sich infolge der Unterschiedlichkeit ihrer Schmelzpunkte vielfach zu Identitätsreaktionen als brauchbar erweisen.

Zu den genannten Nitrosochloriden gehört auch das Pinenbisnitrosochlorid, aus dem man bei der Umsetzung mit Benzylamin und Piperidin die Verbindungen erhält, deren man sich zur Charakterisierung des Pinens zumeist bedient. Die eine der beiden Basen, das Pinennitrolbenzylamin, erweckte infolge einer auffallenden Erscheinung mein besonderes Interesse. Ich werde vornehmlich auf diese Nitrolbase zu sprechen kommen, während ich von dem Umsetzungsprodukt des Pinenbisnitrosochlorids mit Piperidin nur wenig zu berichten habe.

α) Über Pinennitrolbenzylamin

$$C_{10}H_{15}\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.\end{matrix}$$

a) Feststellung einer in der Nitrolbase enthaltenen Verunreinigung.

Das Pinennitrolbenzylamin gewann ich nach Wallach[1]) durch Erwärmen von Pinenbisnitrosochlorid mit 2 Molekülen Benzylamin in alkoholischer Lösung. Als Schmelzpunkt gibt Wallach 122—123° an. Die Richtigkeit dieses Schmelzpunktes konnte ich jedoch bei meinen Untersuchungen nicht bestätigen. Das von mir erhaltene Rohprodukt schmolz von 122—124°. Nach Umkristallisieren aus Äther-Alkohol begann es wieder bei 122° zu schmelzen, und bei nicht sehr scharfem Hinsehen hätte man recht wohl meinen können, die Substanz wäre bei 124° völlig geschmolzen gewesen. Dem war aber

[1]) Ann. **252** (1889), S. 130.

nicht so. In der Schmelze befand sich noch eine ganz geringe Menge eines festen Körpers. Ich erhitzte höher und höher, und erst zwischen 135 und 145° schmolz der letzte Rest.

Die Kristalle, die ich beim Umkristallisieren aus Äther-Alkohol erhalten hatte, erschienen gut ausgebildet, sahen aber großenteils etwas weißlich aus. Nur wenige völlig farblose Kristalle waren beigemengt. Ich nahm einen solchen aus dem Gemenge heraus, er schmolz bei 148°. Nunmehr suchte ich die vollkommen farblosen Kristalle alle herauszulesen, ich kristallisierte sie aus Essigester um und konnte hiernach den Schmelzpunkt 148—149° feststellen. Die Menge dieser hochschmelzenden Kristalle war jedoch so gering, daß ich an eine Analyse derselben oder dergleichen noch nicht denken konnte. Unter dem Mikroskop zeigten sie eine den durch sie verunreinigten Pinennitrolbenzylaminkristallen ähnliche Gestalt, doch waren sie gegenüber jenen völlig durchsichtig und klar. Bei späteren Versuchen konnten auch die unreinen Pinennitrolbenzylaminkristalle beim langsamen Abdunsten des zum Umkristallisieren verwandten Essigesters zum Teil dem unbewaffneten Auge sehr schön klar erscheinend erhalten werden, beobachtete man sie jedoch unter dem Mikroskop, so zeigten sie sich mehr oder weniger von der bekannten Verunreinigung durchsetzt, die sich weiterhin durch den Schmelzpunkt dokumentierte. Es empfiehlt sich also, wenn man den bei 148—149° schmelzenden Körper möglichst rein aus dem Kristallgemenge herauslesen und nicht versehentlich auch schwach verunreinigte Pinennitrolbenzylaminkristalle mit aufnehmen will, das Mikroskop zu gebrauchen, das ich seit Kenntnis dieser Tatsache zu diesem Zwecke auch benutzte.

Die Erscheinung der Verunreinigung des Pinennitrolbenzylamins durch den bei 148—149° schmelzenden Körper war auffallend, und da man sie noch nie zuvor beobachtet hatte, so mußte ich annehmen, daß die Beimengung der höher

schmelzenden Verbindung die Folge der Unreinheit einer der von mir zur Umsetzung verwandten Substanzen sei, einer Unreinheit, die bei früheren Versuchen nicht bestanden hatte. Ich hielt mich zu dieser Annahme umsomehr berechtigt, als ich Pinenbisnitrosochlorid zur Darstellung der Nitrolbase verwandt hatte, das bereits etwa drei Monate alt war und das, wenn es auch in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrt worden war, doch Veränderungen eingegangen haben konnte.

Um einen klareren Einblick in die Sache zu erhalten, verwandte ich zu einer weiteren Darstellung von Pinennitrolbenzylamin ganz frisch bereitetes Pinenbisnitrosochlorid und fernerhin frisch bezogenes Benzylamin, das ich zuvor einer Destillation unterwarf. Es siedete zum kleineren Teile bei 183°, zum größeren bei 185°, außerdem behielt ich einen kleinen Rückstand des Amins im Destillationsgefäß. Als Siedepunkte reinen Benzylamins finden sich 183°, 185°, auch 187° angegeben. Das von mir verwandte Benzylamin war also als rein zu betrachten. Ich setzte nun das frisch bereitete Pinenbisnitrosochlorid getrennt mit der bei 183° und der bei 185° übergegangenen Fraktion um. Meine Erwartung, nunmehr reines Pinennitrolbenzylamin zu erhalten, fand sich jedoch nicht erfüllt, denn genau wie beim vorherigen Versuche zeigte das Reaktionsprodukt sowohl der Fraktion Benzylamins von 183° als auch der von 185° ungereinigt den Schmelzpunkt 122—124° und durch Umkristallisieren aus Äther-Alkohol gereinigt den von 122 bis etwa 145°, wobei der weit größte Teil bei 124° geschmolzen war.

Ich stand hier vor einer sehr interessanten Beobachtung. Dem von Kahlbaum in Berlin bezogenen Benzylamin konnte ich an dem Entstehen der fraglichen Substanz schlechterdings keine Schuld zusprechen, da ich bei Versuchen mit verschiedenen Sendungen der Base und auch mit verschiedenen Fraktionen derselben immer das gleiche Ergebnis erhielt. Die Ursache

zur Bildung der Beimengung des Pinennitrolbenzylamins mußte ich also in dem verwendeten Pinennitrosochlorid suchen. Dieses hatte ich aber von verschiedenen Darstellungen her benutzt, sodaß die Annahme einer Zufälligkeit sich als nicht haltbar erwies. Es blieb somit nur noch eine grundsätzliche Verunreinigung des benutzten Nitrosochlorids zu bedenken. Für das Vorhandensein derselben vermochte ich denn auch sehr bald die Erklärung zu finden. Nach Heusler[1]) ist ein Pinenbisnitrosochlorid, das sorgfältig mit Alkohol gewaschen wurde, zur Darstellung von Pinennitrolbenzylamin unmittelbar zu gebrauchen. Gemäß dieser Angabe hatte ich das von mir dargestellte Nitrosochlorid sehr sorgsam mit Alkohol ausgewaschen und dadurch ein bei 103° schmelzendes Produkt erhalten. Daß man durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol eine höhere Reinheit des Nitrosochlorids erzielen kann, war Heusler nicht unbekannt. Nichtsdestoweniger hielt er es für völlig hinreichend, ein mit Alkohol gut ausgewaschenes Nitrosochlorid zur Umsetzung mit Basen zu benutzen. Auch bei anderen Forschern konnte ich eine gegenteilige Ansicht nicht finden.

Inzwischen gelang es nun aber, wie bereits oben erwähnt, Tilden,[2]) durch eine von der üblichen Art abweichende Darstellungsweise des Pinenbisnitrosochlorids und durch Umkristallisieren des erhaltenen Produktes aus Chloroform eine Erhöhung des Schmelzpunktes bis auf 115° zu erzielen. Diese Tatsache sagt aber nichts mehr und nichts weniger, als daß das nur mit Alkohol gewaschene Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 103° eine jedenfalls nicht unwesentliche Verunreinigung besitzt, deren Vorhandensein zweifellos die Beimengung des Pinennitrolbenzylamins bedingt. Vollkommen rein wird man die Nitrolbase somit nur unter Verwendung völlig reinen Nitrosochlorids vom Schmelzpunkt 115° erhalten können.

[1]) Heusler, Die Terpene (1896), S. 13.
[2]) Journ. Chem. Soc. **85**, I (1904), S. 759.

b) Nähere Betrachtungen über die das Pinennitrolbenzylamin verunreinigende Substanz.

Der bei 148—149° schmelzende Körper scheint sowohl in Äther-Alkohol wie auch in Essigester schwerer löslich zu sein als Pinennitrolbenzylamin. In reiner Form konnte er gewöhnlich nur nach der ersten Umkristallisation neuer Darstellungen der Nitrolbase erhalten werden, späterhin war er nur noch selten und in ganz geringen Mengen rein zu gewinnen. Es erscheint somit nicht ausgeschlossen, daß man auch durch fraktionierte Kristallisation, allerdings auf äußerst mühsame Art und Weise, zu einem völlig reinen Pinennitrolbenzylamin gelangen kann. Vielleicht wird sich auch im Laufe weiterer Untersuchungen ein Lösungsmittel finden lassen, das eine leichtere Trennung der beiden Körper zu erzielen gestattet. Essigester erwies sich bei meinen Versuchen bereits als günstiger denn Äther-Alkohol.

Nach einiger Zeit hatte ich von dem bei 148—149° schmelzenden Körper etwa 0,077 g reinen Materials angesammelt. Um einigermaßen größere Mengen hiervon zu erhalten, ist meinen Erfahrungen gemäß die Umsetzung ungefähr bei 103° schmelzenden Pinenbisnitrosochlorids mit mindestens 20 g Benzylamin erforderlich. Mit dem mir zur Verfügung stehenden Material führte ich unter Benutzung der Beckmannschen Spektrallampe zunächst den Versuch auf optische Aktivität desselben aus. Im Gegensatz zum reinen Pinennitrolbenzylamin erwies es sich als aktiv. Die Bestimmung der spezifischen Drehung lieferte folgende Werte:

s	=	0,0769 g,
L (Essigester)	=	6,3800 g,
p	=	1,1910%,
d	=	0,9030,
t	=	17°,

l	= 1 dcm,
α_D	= + 1,04° bezw. + 1° 02′.
$[\alpha]_D$	= + 96,70° bezw. + 96° 42′.

Durch die eventuelle Feststellung einer Aktivität des verunreinigten Pinennitrolbenzylamins konnte ich nun vielleicht auf die Beimengungsstärke des aktiven Körpers schließen. Eine etwa 1%ige Essigesterlösung der Nitrolbase lenkte die Polarisationsebene gemäß mehreren Ablesungen um 0,03° nach rechts ab. Dieser Betrag liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenze des Polarisationsapparates. Jedenfalls zeigt sich, daß der aktive Körper dem Pinennitrolbenzylamin nur schwach beigemengt ist.

Nach Rückgewinnung des zur Bestimmung der spezifischen Drehung verwandten Körpers durch Abdunstenlassen des Essigesters zeigte die Verbindung eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um etwa 2°. Die Substanz konnte jedoch nicht mehr umkristallisiert werden, da sie noch zur Elementaranalyse ausreichen sollte und ihre Menge schon jetzt fast zu gering hierzu war. Infolge dieses letzteren Umstandes und der nicht völligen Reinheit des Körpers möchte ich der Elementaranalyse, deren Werte ich folgen lasse, keine grundlegende Bedeutung beimessen.

0,0416 g gaben 0,1122 g CO_2 und 0,0391 g H_2O.
Hieraus berechnen sich:

$$C = 73{,}55\% \text{ und } H = 10{,}51\%.$$

Berechnet für Pinennitrolbenzylamin:

$$C = 74{,}94\% \text{ und } H = 8{,}88\%.$$

Über die Zusammensetzung des fraglichen Körpers kann man somit vorläufig nichts Bestimmtes sagen.

Den Nachweis von Stickstoff führte ich infolge der Knappheit an Material mit einer nur sehr geringen Substanzmenge aus. Ich erhielt eine schwache Bildung von Berliner

Blau, die mich auf die Anwesenheit von Stickstoff in der Verbindung schließen läßt.

c) Über das optische Verhalten der Verunreinigung des Pinenbisnitrosochlorids.

Die Annahme, daß der aktiven Beimengung des Pinennitrolbenzylamins in der besprochenen Verunreinigung des Pinenbisnitrosochlorids eine aktive Muttersubstanz zugrunde liege, veranlaßte mich, das verwandte Nitrosochlorid vom Schmelzpunkt 103° auf eine schwache optische Aktivität nachzuprüfen. Eine größere Reihe von Ablesungen unter Zuhilfenahme der Beckmannschen Spektrallampe ergab von einer 5,75%igen Chloroformlösung dieses Nitrosochlorids eine Ablenkung von $+0{,}11^{\circ}$ im 2 dcm-Rohr. Die im Nitrosochlorid enthaltene Verunreinigung scheint also aktiv zu sein.

In einem reineren Pinenbisnitrosochlorid vom Schmelzpunkt 106,5—107° bezw. 108,5°[1]) ließ sich Aktivität nicht mehr nachweisen. Hier war die Verunreinigung also schon so stark zurückgedrängt, daß sie auf das optische Verhalten des inaktiven Pinenbisnitrosochlorids keinen Einfluß mehr auszuüben imstande war. Vorhanden war sie jedoch noch, denn auch aus diesem Nitrosochlorid konnte bei der Umsetzung mit Benzylamin noch immer keine völlig reine Nitrolbase erhalten werden.

d) Schlußbetrachtung über die bezüglich der Reinheit des Pinennitrolbenzylamins von mir gemachten Beobachtungen.

Es wurde von mir festgestellt, daß das Pinennitrolbenzylamin in der Regel durch eine aktive Beimengung verunreinigt

---

[1]) Vergl. vorliegende Arbeit, S. 78.

ist, die bisher nicht bemerkt und somit übersehen wurde.[1]) Diese Verunreinigung tritt, wenn man zur Darstellung der Nitrolbase, wie gewöhnlich, von einem bei etwa 103° schmelzenden Nitrosochlorid ausgeht, in durchaus nicht zu vernachlässigenden Mengen auf. Ihr Entstehen ist auf eine höchstwahrscheinlich ebenfalls aktive, im Pinenbisnitrosochlorid enthaltene Verunreinigung zurückzuführen. Die Höhe der Beimengung in der Nitrolbase richtet sich demgemäß nach dem Grade der Reinheit des Nitrosochlorids. Ein reines Pinennitrolbenzylamin wird man somit nur aus einem völlig reinen Pinenbisnitrosochlorid erhalten können, das nach den Feststellungen von Tilden durch ein bei 115° schmelzendes Produkt dargestellt wird.

e) Nachweis einer Oximidogruppe im Pinennitrolbenzylamin.

Das in den Terpennitrolaminen vielseitig angenommene Vorhandensein einer Oximidogruppe im Molekül suchte ich für Pinennitrolbenzylamin durch Bildung eines Phenylurethans experimentell zu beweisen.

---

[1]) Ich bemerke hierzu, daß ich der Liebenswürdigkeit der Firma Heine & Co., Leipzig, eine Stütze für meine Angaben verdanke, indem ein von dieser Firma unter Verwendung von sorgfältig gereinigtem Terpentinöl ($\alpha_D = -3° 40'$) und von Äthylnitrit freundlichst zum Zwecke der Kontrolle meiner Beobachtungen hergestelltes Pinenbisnitrosochlorid (Schmp. 104°, Ausbeute 18% des verwendeten Terpentinöles) mir bei der Umsetzung mit Benzylamin eine ebenso verunreinigte Nitrolbase lieferte, als ich bei meinen früheren Versuchen erhalten hatte. Durch eine Ungenauigkeit meinerseits bei der Darstellung des Nitrosochlorids ist also die wahrgenommene Beimengung der Nitrolbase nicht verursacht worden. Um ganz sicher zu gehen, setzte ich das von Heine & Co. dargestellte Pinenbisnitrosochlorid außer mit Benzylamin von Kahlbaum auch noch mit Benzylamin von Merck um, erhielt jedoch auch in diesem Falle die gleiche Verunreinigung. Hierdurch aber ist das allgemeine Auftreten derselben bei der Darstellung von Pinennitrolbenzylamin als Beimengung des letzteren unzweifelhaft nachgewiesen und somit festgestellt, daß die besprochene Verunreinigung, da sie sich nirgends erwähnt findet, bisher allgemein übersehen wurde.

Auf 3,1 g Pinennitrolbenzylamin, die ich in absoluten Äther gegeben hatte, ließ ich 3,1 g Carbanil unter Ausschluß von Feuchtigkeit einwirken. Während vor Zugabe des Phenylisocyanates die Nitrolbase in dem hinzugefügten Äther nahezu ungelöst geblieben war, trat nach Zugeben desselben innerhalb weniger Minuten völlige Lösung unter schwacher Wärmetönung ein. Es machte sich hier also eine Reaktion bemerkbar. Theoretisch hätte für 3,1 g Pinennitrolbenzylamin 1,36 g Carbanil zur Bildung des Urethans genügt. Ich hatte jedoch bei vorausgehenden Versuchen die Beobachtung gemacht, daß die Ausbeute an Reaktionsprodukt bei Einwirkung der nur molekularen Menge Carbanils auf die Nitrolbase sehr gering war. Deshalb erhöhte ich die Zugabe von Phenylisocyanat im genannten Sinne. Der Erfolg war denn auch sehr gut, indem die Ausbeute an dem entstandenen Rohprodukt ungleich besser war, als bei den früheren Darstellungen. Sie betrug 5,2 g und somit beinahe 84% der in Reaktion gebrachten Substanzen. Bereits nach einem Tage hatten sich sämtliche 5,2 g als fester, weißer Körper abgeschieden. Nach Absaugen auf der Nutsche trocknete ich diesen auf porösem Ton. Während bei früheren Darstellungen geringe Mengen von Diphenylharnstoff aufgetreten waren, konnte ich diesmal die Bildung desselben nicht beobachten. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gegeben und ging nach mehreren Minuten unter Schütteln des Gemenges im Becherglase bereits bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen, wenn auch nicht ganz leicht, in Lösung. Nach vielfach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform oder Benzol, wobei ein Zusatz von wenig Alkohol ganz günstig wirkte, schmolz die Substanz in reinem Zustande bei 189,5—190° unter Zersetzung (Aufsteigen von Gasblasen). Vorteilhafterweise erhitzte ich vor Hineingeben des Schmelzröhrchens das Paraffinbad auf eine Temperatur, die etwa nur 15° unter dem erwarteten Schmelz-

punkt der Verbindung lag. In Eisessig erwies sich der Körper als leicht löslich, ferner löste er sich in Chloroform, Benzol und Essigäther. Aus einer Lösung der Verbindung in Eisessig konnte diese nach mehreren Stunden unverändert zurückgewonnen werden. Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen. Von den erhaltenen Analysenergebnissen führe ich folgende an:

I. 0,1106 g gaben 0,2959 g CO_2 und 0,0735 g H_2O,
II. 0,1043 g „ 0,2793 g CO_2 „ 0,0683 g H_2O,
III. 0,0976 g „ 9,3 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 750 mm Druck,
IV. 0,1011 g „ 9,7 „ „ „ bei 17° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 73,61%	72,96%	73,03%	—	—
H = 7,47%	7,43%	7,33%	—	—
N = 10,74%.	—	—	10,81%	10,87%.

Wie ersichtlich, stimmen die gefundenen Werte gut mit den für das vermutete Phenylurethan $C_{24}H_{29}N_3O_2$ berechneten Zahlen überein. Die Bildung desselben hat sich also nach folgender Gleichung vollzogen:

$$C_{10}H_{15}\begin{cases}NOH\\NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{cases} + OCNC_6H_5 = CO\begin{cases}NHC_6H_5\\ON\cdot C_{10}H_{15}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{cases}$$

Hierdurch aber ist der Beweis für das tatsächliche Vorhandensein einer Oximidogruppe im Pinennitrolbenzylamin erbracht. Es läßt sich vermuten, daß man die Anwesenheit der Oximidogruppe durch Bildung von Urethanen auch in vielen anderen Terpennitrolaminen nachzuweisen imstande sein wird.

Molekulargewichtsbestimmung
(Gefriermethode nach Beckmann).

A. Benzol. K = 51.
(Menge des Lösungsmittels = 22,5969 g.)

0,0673 g gaben $\Delta_1 = 0{,}036^0$, entspr. 421,9 Mol.-Gew.
0,1201 g „ $\Delta_2 = 0{,}059^0$, „ 459,4 „ „
0,1651 g „ $\Delta_3 = 0{,}064^0$, „ 582,2 „ „

B. Eisessig. K = 39.
(Menge des Lösungsmittels = 19,2000 g.)

0,0839 g gaben $\Delta_1 = 0{,}041^0$, entspr. 415,7 Mol.-Gew.
0,1531 g „ $\Delta_2 = 0{,}073^0$, „ 426,0 „ „
0,1905 g „ $\Delta_3 = 0{,}082^0$, „ 471,9 „ „

Das für $C_{24}H_{29}N_3O_2$ berechnete Mol.-Gew. = 391,3.

Die Verbindung zeigt somit monomolekulares Verhalten. Beim Erhöhen der Konzentration der Lösungen scheinen sich die Moleküle des Körpers, besonders im Benzol, zu assoziieren.

f) Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pinennitrolbenzylamin.

Beim Zusammengeben von molekularen Mengen Pinennitrolbenzylamin und Essigsäureanhydrid trat sofort Reaktion unter starker Selbsterhitzung ein. Es bildete sich ein gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde. In einem Falle war das Reaktionsprodukt bei Verwendung nur geringer Substanzmengen und unter Kaltwasserkühlung auch kristallinisch erhalten worden. Vielleicht vollzieht sich die Reaktion im Sinne der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf R-d-Limonen-α-nitrolanilid, bei der nach Hahn[1]) neben Essigsäure Acetanilid und l-Carvoxim entstehen.

[1]) A. Hahn, Inaug.-Diss., 1909, S. 52.

β) Kurze Betrachtung über Pinennitrolpiperidid
$C_{10}H_{15} \cdot NOH \cdot NC_5H_{10}$.

Wie bereits oben erwähnt, setzte ich Pinenbisnitrosochlorid auch mit Piperidin um. Das hierbei entstehende Pinennitrolpiperidid, welches ich nach den Angaben Wallachs[1]) unter Verwendung des bei 103° schmelzenden Nitrosochlorids darstelite, sollte mir lediglich zeigen, ob es analog dem Pinennitrolbenzylamin durch eine Beimengung verunreinigt war oder nicht. Es ergab sich jedoch, daß hier die Verunreinigung des Nitrosochlorids einen störenden Einfluß nicht auszuüben scheint, indem ein beigemengter Körper von mir nicht beobachtet werden konnte. Vielleicht wurde derselbe auch infolge großer Löslichkeit im Lösungsmittel zurückgehalten.

Bezüglich des Schmelzpunktes, den Wallach zu 118—119° angibt, möchte ich bemerken, daß ich bei Hineingeben des Schmelzröhrchens in das auf ca. 110° erhitzte Paraffinbad unter langsamem Steigenlassen der Temperatur den Schmelzpunkt der mehrfach aus Äther-Alkohol umkristallisierten Nitrolbase zu 120° bestimmte. Bei 119° schmolz die Substanz nur, wenn ich diese Temperatur etwa 2 Minuten lang auf sie einwirken ließ.

3. Über Nitrosopinen $C_{10}H_{14} \cdot NOH$.

a) Darstellung.

Das Nitrosopinen oder besser gesagt Isonitrosopinen stellt man nach Wallach[2]) folgendermaßen dar:

„Zu einer Auflösung von je 12 g Natrium in 300 ccm Alkohol von 90% werden 100 g Pinennitrosochlorid gegeben. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt, bis alles Nitrosochlorid in Reaktion getreten ist.

[1]) Ann. **245** (1888), S. 253.
[2]) Ann. **268** (1892), S. 198.

Nach beendeter Umsetzung, welche sich bekanntlich gemäß der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}NOCl + NaOH = NaCl + H_2O + C_{10}H_{15}NO$$

vollzieht, setzt man so viel Wasser zu der Flüssigkeit, daß das ausgeschiedene Kochsalz eben in Lösung geht, filtriert nötigenfalls ausgeschiedene Verunreinigungen ab und gießt dann die klare Flüssigkeit in sehr viel mit Essigsäure angesäuertes Wasser. Das Nitrosopinen scheidet sich sogleich ölförmig ab. Nach Verlauf einiger Tage ist das Öl zu einer steinharten, gelblichen Masse erstarrt. Diese wird nunmehr zerrieben, mit Wasser gut ausgewaschen und auf porösen Tellern getrocknet. Dem Produkt haften dann immer noch Verunreinigungen an, die man am bequemsten in der Weise entfernen kann, daß man die trockene Masse mit kaltem Petroläther verreibt, den entstandenen Brei absaugt und mit Petroläther nachwäscht. Die Verunreinigungen werden so fast ganz von den Petrolkohlenwasserstoffen aufgenommen, während das in diesen sehr schwer lösliche Nitrosopinen zurückbleibt. Will man ein absolut reines Präparat haben, so muß man das Nitrosopinen dann noch mehrfach aus Essigäther umkristallisieren."

In jüngerer Zeit findet sich bei Wallach[1]) eine kurze Angabe darüber, daß man eine sehr gute Reinigung des Nitrosopinens auch durch Wasserdampfdestillation erzielen könne, wenngleich die Methode bei Bearbeitung größerer Mengen etwas mühsam sei. Ich habe die Wasserdampfdestillation des Nitrosopinens durchgeführt und kann nur bestätigen, daß sie sich zur Reinigung desselben glänzend bewährt. Auch um größere Mengen von Nitrosopinen zu reinigen, halte ich das Übertreiben des Produktes mit Wasserdämpfen für vorteilhafter als das mehrfache Umkristallisieren aus Essigester. In

[1]) Ann. **346** (1906), S. 232.

folgendem sei die von mir ausgeführte Wasserdampfdestillation näher beschrieben.

b) Reinigung des Produktes durch Wasserdampfdestillation.

1. Beschreibung der Destillation und Feststellung der Ausbeute.

Verwandt wurden 100 g ungereinigtes Nitrosopinen. Die Dauer der Destillation betrug insgesamt 24 Stunden. Von der zehnten Stunde an ging allmählich weniger über, von der dreizehnten bis fünfzehnten wurden nur noch 1,75 g erhalten, und in der sechzehnten und siebzehnten Stunde betrug die Ausbeute nur noch 0,5 g. Das gereinigte Produkt setzte sich größtenteils im Kühler fest, der von Zeit zu Zeit von den anhaftenden Kristallen befreit werden mußte. Der Schmelzpunkt der Hauptmenge lag bereits bei 132° und konnte durch Umkristallisieren des Produktes aus Essigester nicht weiter erhöht werden. Nur die zuletzt übergegangenen Anteile schmolzen schon von 130° an.

Infolge der zu gering werdenden Ausbeute brach ich die Destillation nach der siebzehnten Stunde ab. Bei der Untersuchung des festen, im Destillationskolben verbliebenen Rückstandes zeigte sich jedoch, daß derselbe noch beträchtliche Mengen an Nitrosopinen enthielt. Diese entzog ich dem getrockneten Produkt durch Erhitzen mit Alkohol am Rückflußkühler. Das vom Alkohol herausgelöste Nitrosopinen unterwarf ich nun zwecks Feststellung der Gesamtausbeute aus den verwandten 100 g ungereinigter Substanz von neuem der Wasserdampfdestillation. Innerhalb der ersten zwei Stunden gingen 6 g über. Das bedeutet aber zwölfmal soviel, als die Ausbeute in den letzten zwei Stunden der vorherigen Destillation betragen hatte. Der beigemengte, in Alkohol unlösliche Körper hatte also auf das Überdestillieren des Nitrosopinens ungünstig eingewirkt. Während weiterer fünf Stunden wurden noch

5,2 g gereinigtes Produkt gewonnen, das sich gleich den zuvor erhaltenen 6 g mit Ausnahme der allerletzten Teile als vollkommen rein erwies, indem es erst bei 132° schmolz. Der diesmal im Kolben verbliebene, feste Rückstand war in Alkohol unlöslich, enthielt also kein Nitrosopinen mehr. Die Wasserdampfdestillation war somit als beendet anzusehen. Die Gesamtausbeute an gereinigtem Nitrosopinen aus den 100 g verwandter Substanz betrug 51,2 g. Nebenher wurden noch 11,2 g des in Alkohol unlöslichen Produktes gewonnen, auf das ich nunmehr näher eingehen will.

2. Über den bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebenen festen Rückstand.

Die Substanz zeigte sich in fast allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Aus diesem Grunde konnte ich sie durch Kochen in Alkohol und Äther reinigen. Hiernach stellte sie ein gelbliches, amorphes Pulver dar, das erst über 300° schmolz.

Gemäß diesen ihren Eigenschaften und zufolge ihrer Entstehungsweise ist die Verbindung als identisch zu betrachten mit einem Polymerisationsprodukt des Nitrosopinens, das Wallach[1]) beim Erhitzen der Pinennitrolamine auf höhere Temperatur und vordem schon Tilden[2]) beim Erhitzen von Nitrosopinen mit Benzol oder Terpentinöl auf 180° erhielt. Wenn ich die als identisch bezeichneten Körper auch hinsichtlich ihrer Bildungsart als gleich ansprach, so ist dies darin begründet, daß ihre Entstehung in jedem Falle auf die Einwirkung von Hitze zurückzuführen ist. Schon Wallach[3]) erkannte diese Tatsache, indem er die Umwandlung des Nitrosopinens in die polymere Modifikation dem Einflusse höherer Temperaturen zuschrieb.

---

[1]) Ann. **268** (1892), S. 220.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1875, S. 517.
[3]) l. c., S. 222.

Bei der Wasserdampfdestillation hatte ich unter den Destillationskolben eine schwach bis mittelstark brennende Flamme gebracht. Hierdurch wurde scheinbar ein rascheres Übergehen des Nitrosopinens bewirkt. Andererseits aber wurde auch unbedingt die Bildung des Polymerisationsproduktes durch die Steigerung der Temperatur im Kolben begünstigt. Man wird daher zweifellos noch eine bessere als die von mir erhaltene Ausbeute an gereinigtem Nitrosopinen erzielen können, wenn man die Flamme unter dem Destillationskolben wegläßt.

An dieser Stelle möchte ich noch eine interessante, hierher gehörige Beobachtung anführen. Als ich Nitrosopinen im Schmelzröhrchen über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzte, begann sich bei etwa 150° die flüssige Schmelze zu trüben und bei noch weiterem Erhitzen wurde sie zwischen ungefähr 160 und 170° wieder fest, ohne bis 300° von neuem zu schmelzen. Nach dem oben Gesagten ist es unschwer zu erkennen, daß es sich hier nur um den Übergang des Nitrosopinens in die polymere Modifikation handeln kann. In größeren Mengen ließ sich diese jedoch durch bloßes Erhitzen von Nitrosopinen nicht gewinnen, da hierbei immer Zersetzung eintrat.

c) Bestätigung der Anwesenheit einer Oximidogruppe im Nitrosopinen.

Die Richtigkeit der Annahme von Goldschmidt und Zürrer[1]), daß das Nitrosopinen infolge seiner Löslichkeit in Säuren und Alkalien sowie seiner Eigenschaft, ein Natriumsalz und einen Methyläther bilden zu können, eine Isonitrosoverbindung sei, vermochte ich durch Darstellung des Phenylurethans vom Nitrosopinen zu erhärten.

---

[1]) Berl. Ber. **18** (1885), S. 2223.

Zu einer Lösung von 6 g Nitrosopinen in absolutem Äther gab ich 5 g Carbanil hinzu, sodaß von diesem Reagens ein geringer Überschuß vorhanden war. Nach zweitägigem Stehen unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Es hinterblieb nach Verdunsten des Äthers neben wenigen kristallinischen Bestandteilen ein gelbliches Öl, das nach etwa einer Stunde bei Zimmertemperatur zu wundervoll seidenglänzenden Kristallen erstarrt war. Die feste Masse wurde pulverisiert und mit Ligroin auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Vom Rückstande, der aus Diphenylharnstoff bestand, wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach kurzer Zeit Kristalle vom Schmelzpunkt 94—96° aus. Die Ausbeute war fast quantitativ. Aus Äther-Alkohol umkristallisiert ergab das reine Urethan, das sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich zeigte, einen Schmelzpunkt von 101—102°.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1605 g gaben 0,4215 g CO_2 und 0,1049 g H_2O.
II. 0,1453 g „ 0,3821 g CO_2 „ 0,0939 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{17}H_{20}N_2O_2$:	$C_{10}H_{15}NO$:	I	II
C = 71,79 %	72,67 %	71,62 %	71,71 %
H = 7,09 %	9,15 %	7,31 %	7,23 %.

Wie ersichtlich, stimmen die gefundenen Werte gut auf die für das Urethan von der Zusammensetzung $C_{17}H_{20}N_2O_2$ berechneten Zahlen. Die genannte Verbindung hat sich somit gebildet, wodurch die Anwesenheit einer Isonitrosogruppe im Nitrosopinen, das man also richtiger Isonitrosopinen nennen müßte, bestätigt wird.

d) Salzsäureadditionsprodukt des Nitrosopinenphenylurethans.

In eine durch Kältemischung gut abgekühlte Lösung des Nitrosopinenphenylurethans in absolutem Äther leitete ich trockenes Salzsäuregas ein. Erst nachdem sich die Lösung längere Zeit mit dem Gas gesättigt hatte, trat Trübung ein, und allmählich fiel immer mehr eines gelblichen Körpers aus, der sich zum Teil zu voluminösen Stücken zusammenballte. Er wurde auf der Nutsche abgesaugt, schnell mit absolutem Äther gewaschen und sogleich der Chloranalyse unterworfen.

Zwei Bestimmungen ergaben folgende Werte:

I. 0,0895 g gaben 0,0957 g AgCl,
II. 0,0916 g „ 0,1021 g „

Berechnet bei Addition von 3 HCl,	Gefunden:	
also für $C_{17}H_{23}N_2O_2Cl_3$:	I.	II.
Cl = 27,02 %	26,43 %	27,55 %.

Nach den erhaltenen Resultaten muß man annehmen, daß sich an je ein Molekül des Urethans je drei Moleküle Salzsäure angelagert haben. Wie sich allerdings die Bildung des Additionsproduktes vollzieht, vermag ich nicht zu sagen.

Ein wenig des Niederschlages, den ich bei der Chlorbestimmung übrig behalten hatte, trocknete ich auf porösem Ton. Nach mehreren Stunden zeigte der trockene, gelblichweiße Körper einen Schmelzpunkt von etwa 191°. Er schmolz unter Braunfärbung. In Alkohol zeigte er sich äußerst leicht löslich, doch konnte er hieraus nicht umkristallisiert werden, da er sich bei einigem Stehen in Alkohol zersetzte. In anderen Lösungsmitteln erwies er sich als unlöslich. Die alkoholische Lösung des Körpers gab mit alkoholischer Silbernitratlösung reichliche Abscheidung von Chlorsilber. Die Verbindung schien also ein beständiges Chlorhydrat zu sein. Ein aus einer neuen Darstellung gewonnenes Chlorhydrat stimmte nach gutem Aus-

waschen mit Äther und Trocknen auf Ton im Exsikkator im Schmelzpunkt völlig mit dem soeben besprochenen Produkt überein, sodaß 191° wohl als Schmelzpunkt der nahezu reinen Substanz zu betrachten ist. Bei der Chloranalyse erhielt ich für die Verbindung folgende Werte:

I. 0,0749 g gaben 0,0783 g AgCl,
II. 0,0827 g „ 0,0916 g „

Berechnet bei Addition von 3 HCl,	Gefunden:	
also für $C_{17}H_{23}N_2O_2Cl_3$:	I.	II.
$Cl = 27{,}02\,\%$	25,84 %	27,38 %.

Es zeigt sich also, daß die beiden getrennt analysierten Chlorhydrate identisch zu sein scheinen, was sich durch die Eigenschaft des Körpers, beständig zu sein, vollkommen erklären läßt. Die beiden letzten Bestimmungen wurden etwa einen Tag nach der Darstellung des Produktes ausgeführt. Für die Beständigkeit des Körpers führe ich noch die Beobachtung an, daß er sich selbst bei mehrwöchigem Stehen in ätherischer Salzsäure dem Anschein nach nicht veränderte.

e) Anlagerung von Salzsäure an Nitrosopinen.

Bei meinen Versuchen machte ich die Wahrnehmung, daß sich Nitrosopinen spielend leicht in kalter konzentrierter Salzsäure löste. Diese Erscheinung insbesondere, wie überhaupt die Oximnatur der Verbindung ließen mich hoffen, ein kristallinisches Chlorhydrat derselben darstellen zu können. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine durch Kältemischung gut abgekühlte Lösung von Nitrosopinen in absolutem Äther begann sich denn auch sogleich ein weißer, voluminöser Niederschlag auszuscheiden. Derselbe konnte auch erhalten werden, wenn die Reaktion bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde; in diesem Falle erfolgte jedoch die Abscheidung sehr träge.

Das entstandene Chlorhydrat erwies sich als äußerst zersetzlich. Es bildete an der Luft sehr bald Nitrosopinen zurück. Die Zersetzlichkeit war so groß, daß sich bereits nach Verlauf von nur einer Stunde das zuvor bei etwa 92° schmelzende Chlorhydrat vollkommen in Nitrosopinen rückverwandelt hatte.

Ließ ich das Chlorhydrat in ätherischer Salzsäure stehen, so ging es nach einiger Zeit in Lösung. Beim Verdunsten der ätherischen Salzsäure schied sich ein fester Körper aus, der nach Umkristallisieren aus Methylalkohol als bei 125—126° schmelzend zweifellos i-Hydrochlorcarvoxim darstellte, das sich bekanntlich gemäß den Untersuchungen v. Baeyers[1]) beim Stehen von Nitrosopinen mit Alkoholchlorwasserstoff bildet.

Infolge der großen Zersetzlichkeit des Chlorhydrates mußte ich bei der Chloranalyse desselben sehr rasch arbeiten. Ich brachte ein mit absolutem Äther vorsichtig gewaschenes Produkt zur Bestimmung, die mir für Chlor folgende Werte lieferte:

I. 0,1714 g gaben 0,1160 g AgCl,
II. 0,2012 g „ 0,1406 g AgCl.

Berechnet bei Addition von 1 HCl,	Gefunden:	
also für $C_{10}H_{16}NOCl$:	I	II
Cl = 17,59 %	16,73 %	17,27 %.

Wir sehen also, daß sich an 1 Molekül Nitrosopinen 1 Molekül Salzsäure angelagert hat, indem sich ein Chlorhydrat bildete, das genau die gleiche prozentische Zusammensetzung aufweist, als das Pinenbisnitrosochlorid. Der Reaktionsvorgang ist höchstwahrscheinlich der, daß die Addition der Salzsäure an der Oximidogruppe des Nitrosopinens stattfindet.

[1]) Berl. Ber. **29** (1896), S. 21.

f) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrosopinen.

Bei dem Versuche, Nitrosopinen nach Schotten-Baumann zu benzoylieren, schied sich als Reaktionsprodukt eine klebrige, flockige, hellgraue Masse aus, die zweifellos den gewünschten Benzoyläther darstellte, jedoch nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Auch bei Abänderung der Versuchsanordnung, indem an Stelle von Natronlauge wasserfreies Benzol verwandt wurde, vermochte ich den Benzoyläther in kristallinischer Form nicht zu erhalten. Auf porösen Ton gestrichen, verschmierte das Reaktionsprodukt vollkommen.

4. Über das neue, aus Pinenbisnitrosochlorid erhaltene Methoxylprodukt.

a) Gewinnung, Reinigung, Zusammensetzung des Körpers usw.

Auf die einleitenden Worte meiner Abhandlung über Pinen zurückkommend, will ich nunmehr von dem Körper sprechen, den ich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Pinenbisnitrosochlorid durch den beabsichtigten Austausch des Chlors gegen Methoxyl in geringer Menge neben Nitrosopinen erhielt.

Ich verfuhr genau wie bei der oben angeführten Darstellungsweise des Nitrosopinens nach Wallach,[1]) nur benutzte ich an Stelle 90 %igen Äthylalkohols 90 %igen Methylalkohol. Die Reaktion dauerte in beiden Fällen etwa gleich lange, nach ungefähr 8 Stunden brach ich sie als beendet ab. Nach Erstarren des Öles behandelte ich harte Masse und wässrig-alkoholische Flüssigkeit getrennt für sich weiter.

Die erstarrte, zerkleinerte Masse verrieb ich mit Petroläther. Beim Filtrieren hinterblieb in beträchtlichen Mengen als Rückstand ein Körper vom Schmelzpunkt 123—126°, der nach mehrfachem Umkristallisieren aus Essigester als Nitroso-

[1]) Vergl. vorliegende Arbeit, S. 90.

pinen identifiziert wurde. Es hätte sich also auch durch Einwirkung von Natriummethylat auf Pinenbisnitrosochlorid hauptsächlich Nitrosopinen gebildet.[1]) Das Filtrat ließ nach Verdunsten des Petroläthers ein gelbbraunes, zähes Öl zurück. In diesem vermutete ich das gesuchte Methoxylprodukt. Da ich nun annahm, daß letzteres neben geringen anderen Beimengungen vornehmlich Verunreinigung durch Nitrosopinen aufwies, glaubte ich, durch fraktionierte Vakuumdestillation des Öles die gesuchte Verbindung in ziemlich reiner Form erhalten zu können. Diese Vermutung wurde gestützt durch die Beobachtung meinerseits, daß sich Nitrosopinen im Vakuum nicht fraktionieren ließ, sondern bereits im oberen Teile des Fraktionskölbchens wieder erstarrte, eine Wahrnehmung, die mit der Eigenschaft des Nitrosopinens, wenig über seinem Schmelzpunkt zu sublimieren, im Einklang steht.

Ich fraktionierte unter 12 mm Druck. Die erste Fraktion ging bei 147—151° über und erstarrte bald zu einer festen, gelblichweißen Masse, die zweite Fraktion destillierte von 151—154° und wurde erst nach etwa zwei Tagen fest. Beim Steigen der Siedetemperatur über 154° trat lebhafte Zersetzung der zu destillierenden Substanz ein. Die Zersetzung wurde in der gleichen Weise bei einem späteren Versuche beobachtet, und da sie immer schon einsetzte, als erst verhältnismäßig geringe Mengen der zu fraktionierenden Substanz übergegangen waren, so erwies sich diese Methode der Reinigung als unbrauchbar. Überdies stellten die beiden erhaltenen Fraktionen wider Erwarten ein sehr wenig einheitliches Produkt dar, indem sie nach Erstarren einen Schmelzpunkt von 70 bis 100° bezw. 60—85° zeigten. Durch fraktionierte Kristallisation

[1]) Bei mehrstündigem Erhitzen von Pinenbisnitrosochlorid mit 90%igem Methylalkohol an Stelle von Natriummethylat am Rückflußkühler konnte weder Nitrosopinen noch das weiter unten zu beschreibende Methoxylprodukt erhalten werden.

beider Anteile stellte ich fest, daß sie teils aus Nitrosopinen bestanden, das, wie sich also zeigte, beim Destillieren durch Überreißen doch mit übergegangen war, teils aus einem mir unbekannten Körper, der gemäß späteren Feststellungen das erwartete Methoxylprodukt darstellte.

Da ich beobachtet hatte, daß die neue Verbindung in Petroläther höhere Löslichkeit zeigte als Nitrosopinen, vermutete ich, daß die gleichen Löslichkeitsverhältnisse vielleicht auch für Methylalkohol bestünden. Hieraus zog ich weiter den Schluß, daß in der wässrigen Flüssigkeit, die ich, wie oben erwähnt, von der erstarrten Masse trennte, und die eine nicht unbeträchtliche Menge Methylalkohol enthielt, sich ein Teil des neuen Körpers gelöst befinden würde. Diese Vermutung erwies sich als durchaus richtig und eröffnete mir den Weg, die neue Verbindung, wenn auch nicht in prozentual großen, so doch in immerhin annehmbaren Mengen zu erhalten.

Ich gehe jetzt gleich zu der Gewinnungsmethode des Körpers über, die ich nach vielen mühsamen Versuchen als die beste herausgefunden habe.

a) Die wässrig-alkoholische Flüssigkeit wird, um sie vollkommen klar zu erhalten, filtriert und alsdann ausgeäthert. Es hinterbleibt nach Verdunsten des Äthers ein zähflüssiges, gelbes Öl, das nach dem später zu besprechenden Kristallisationsverfahren weiter behandelt wird.

b) Die erstarrte, von der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit abgetrennte Masse wird mehrmals nacheinander, etwa zwei- bis dreimal, mit ungefähr gleichen Teilen 66%igen Methylalkohols tüchtig im Mörser verrieben. Auf 100 g der festen Masse nimmt man insgesamt etwa 250 ccm verdünnten Methylalkohols in Verwendung. Die filtrierte Flüssigkeit wird nach Verdünnen mit viel Wasser unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert. Mit dem nach Verdunsten des Äthers zurückbleibenden, öligen Produkt wird wie bei a verfahren.

Die Reinigung des Körpers gestaltete sich recht schwierig, und erst nach vielen Mühen gelang es mir, eine gute Methode hierfür zu finden. Wie schon erwähnt, konnte ich durch fraktionierte Vakuumdestillation nicht zum Ziele kommen. Der Weg, den ich als den besten fand, ist folgender.

Das nach dem Verdunsten des Äthers sowohl bei a wie auch bei b zurückbleibende, zähe Öl wird mit Essigester versetzt, der in äußerst günstiger Weise auf die Bildung von Kristallen einwirkt, indem diese bereits recht gute Formen zeigen und vor allem nicht verschmiert sind, wie dies bei Verwendung vieler anderen Lösungsmittel der Fall ist. Die aus a gewonnenen Kristalle sind reiner als die aus b erhaltenen, denen immer noch etwas mehr Nitrosopinen anhaftet. Erstere schmelzen erst von 90° an oder darüber, während letztere meist schon unter 80° zu schmelzen beginnen. Die weitere Reinigung der erhaltenen Kristalle geschieht durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester, dem man mit Vorteil etwas Alkohol hinzusetzt. Sind die Kristalle soweit gereinigt, daß sie einen Schmelzpunkt von ungefähr 96° zeigen, so hat es sich als empfehlenswert erwiesen, alsdann Ligroin als Kristallisationsmittel zu verwenden. Die völlig reine Substanz schmilzt bei 102°.

Im Laufe meiner Versuche hatte ich die Beobachtung gemacht, daß der Körper, wenn er durch Reinigung auf einen Schmelzpunkt von wenig über 90° gebracht worden war, nach dem Erstarren der Schmelze nicht mehr bei seinem alten Schmelzpunkt, sondern erst bei 101° schmolz. Es schien also, da geringe Sublimation im Schmelzröhrchen zu bemerken war, die auf den Austritt von verunreinigenden Teilchen schließen ließ, als ob man die durch Umkristallisieren auf einen Schmelzpunkt von etwa 92° gebrachte Verbindung einfach durch Schmelzen in nahezu völlig reinem Zustande erhalten könne. Dem war aber nicht so. Denn nach Umkristallisieren der

geschmolzenen Substanz lag der Schmelzpunkt nicht mehr bei 101° oder darüber, sondern nur wenig höher, als er vor dem Schmelzen gewesen war. Eine Reinigung konnte somit durch Schmelzen nicht erzielt werden. Die Erscheinung ist jedoch auffallend und verdient infolgedessen, hier vermerkt zu werden.

Beim Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt hinaus trat nicht wie beim Nitrosopinen Polymerisation ein, sondern die Schmelze blieb flüssig und begann sich bei etwa 225° unter Gasentwickelung und Braunfärbung zu zersetzen.

Was die Ausbeute anbetrifft, so betrug diese an einem noch unreinen, von 75—100° schmelzenden Produkt 4,75% des in Reaktion gebrachten Pinenbisnitrosochlorids, während sie sich für das gleichzeitig gebildete, ungereinigte Nitrosopinen auf 76% des verwandten Nitrosochlorids belief.

Bezüglich der Löslichkeit des neuen Körpers teile ich mit, daß er sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich zeigte.

Stickstoff wurde in der Verbindung qualitativ nachgewiesen. Von den erhaltenen Analysenergebnissen der Substanz führe ich folgende an:

I 0,1063 g gaben 0,2609 g CO_2 und 0,0950 g H_2O,
II 0,1576 g „ 0,3887 g „ „ 0,1416 g „
III 0,1123 g „ 7,2 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 743 mm Druck,
IV 0,1084 g „ 7,0 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden:			
	$C_{11}H_{19}NO_2$:	$C_{10}H_{15}NO$:	I	II	III	IV
C =	66,95%	72,67%	66,93%	67,26%	—	—
H =	9,71%	9,15%	10,00%	10,05%	—	—
N =	7,11%	8,48%	—	—	7,20%	7,27%.

Aus der guten Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den für das vermutete Methoxylprodukt von der Zusammensetzung $C_{11}H_{19}NO_2$ berechneten Zahlen läßt sich schließen, daß sich dieses tatsächlich gebildet hat. Der Reaktionsvorgang ist folgendermaßen zu denken:

$$(C_{10}H_{16}NOCl)_2 + 2\,NaOCH_3 \longrightarrow 2\,C_{10}H_{16}NO \cdot OCH_3 + 2\,NaCl.$$

Molekulargewichtsbestimmung
(Gefriermethode nach Beckmann.)

A. Benzol. K = 51.
(Menge des Lösungsmittels = 15,9036 g.)

I 0,1024 g gaben $\Delta_1 = 0{,}132^0$, entspr. 248,8 Mol.-Gew.
II 0,2221 g „ $\Delta_2 = 0{,}255^0$, „ 279,3 „

B. Eisessig. K = 39.
(Menge des Lösungsmittels = 11,9746 g.)

I 0,1085 g gaben $\Delta_1 = 0{,}209^0$, entspr. 169,1 Mol.-Gew.
II 0,2306 g „ $\Delta_2 = 0{,}437^0$, „ 171,9 „

Das für $C_{11}H_{19}NO_2$ berechnete Mol.-Gew. = 197,2.

Die Bestimmungen in Eisessig zeigen monomolekularen Bau der Verbindung an. Daß die Werte in Benzol etwas hoch gefunden wurden, scheint für die Anwesenheit einer Oximidogruppe zu sprechen.

β) Einige Versuche zur Aufklärung der Konstitution der Verbindung.

Um mir bezüglich der Konstitution der Verbindung möglichste Klarheit zu verschaffen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, auf die ich in folgendem eingehen werde.

a) Feststellung des Nichtvorhandenseins einer Doppelbindung.

Brom-Eisessig wurde durch den Körper nicht entfärbt, sodaß die Anwesenheit einer Äthylenbindung zu verneinen ist. Die Verbindung ist also im Gegensatz zum Nitrosopinen gesättigter Natur.

b) Nachweis der Methoxylgruppe.

Die schon beim Äthoxynitrosocaryophyllen[1]) mit gutem Erfolg angewandte Zeiselsche Methode fiel positiv aus (vergl. Anm.). Bei der Bestimmung erhielt ich folgende Werte:

0,1803 g gaben 0,2132 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NO \cdot OCH_3$:	Gefunden:
$CH_3O = 15{,}73\%$	15,62%.

Durch die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem für eine Methoxylgruppe berechneten Werte ist die Anwesenheit der letzteren im Molekül der Verbindung unzweifelhaft erwiesen.

c) Nachweis einer Oximidogruppe.

Die Eigenschaft des Körpers, in konzentrierter wie auch in verdünnter Salzsäure leicht löslich zu sein und sich ferner auch in Natronlauge zu lösen, sprach sehr für das Vorhandensein einer Oximidogruppe. Durch Bildung eines Phenylurethans vermochte ich denn auch die Anwesenheit derselben nachzuweisen. Ich verfuhr hierbei folgendermaßen:

---

[1]) Vergl. vorliegende Arbeit, S. 67.

Anm.: Die verwandte Jodwasserstoffsäure hatte sich bei einer Nachprüfung als einwandfrei erwiesen. Auch hatte ein Vorversuch mit Isoeugenol, das bekanntlich eine Methoxylgruppe enthält, einen mit der Theorie übereinstimmenden Wert ergeben.

Zu einer Lösung der Substanz in absolutem Äther gab ich ein wenig mehr denn die berechnete molekulare Menge Phenylisocyanats hinzu. Nach zweitägigem Stehen unter Ausschluß von Feuchtigkeit ließ ich den Äther verdunsten. Es hinterblieben einige Kristalle, die ich als Diphenylharnstoff ansprach, und ein hellgelbes Öl, das bei Zimmertemperatur allmählich erstarrte. Analog meinem Vorgehen beim Phenylurethan des Nitrosopinens erwärmte ich die feste Masse schwach mit Ligroin. Die nicht in Lösung gehende Substanz wurde als Diphenylharnstoff identifiziert. Aus der abfiltrierten Ligroinlösung kamen allmählich sehr schön rosettenförmig angeordnete Kristalle heraus, die bei 101° schmolzen. Durch Umkristallisation aus Ligroin, Petroläther oder Äther-Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 102° erhöht werden.

Es erschien sehr sonderbar, daß der Ausgangskörper und das Phenylurethan desselben den vollkommen gleichen Schmelzpunkt haben sollten, und so kam ich zu der Annahme, daß ich wohl nur das Ausgangsprodukt zurückgewonnen hätte. Um mir Klarheit hierüber zu verschaffen, prüfte ich ein Gemisch beider Körper auf Schmelzpunktsdepression. Diese trat ein, indem das Gemisch bereits bei einigen 70° weich wurde und auch alsbald unter geringer Gelbfärbung und Aufsteigen von Gasblasen sich zu zersetzen begann. Hierdurch aber ergab sich unzweifelhaft die Verschiedenheit der beiden Körper, die weiterhin noch durch die Elementaranalyse bewiesen wurde.

Auffällig war es fernerhin, daß das besprochene Phenylurethan auch mit dem Nitrosopinenphenylurethan im Schmelzpunkt nahezu völlig übereinstimmte. Doch auch die Unterschiedlichkeit dieser beiden Verbindungen wurde außer später durch die Elementaranalyse ebenfalls durch Schmelzpunktserniedrigung erwiesen, indem ein Gemisch beider Körper bereits bei etwa 80° zu schmelzen begann.

Bei der Elementaranalyse des vermuteten Phenylurethans des Methoxylkörpers ergaben sich folgende Werte:

I. 0,1244 g gaben 0,3128 g CO_2 und 0,0866 g H_2O,
II. 0,1021 g „ 0,2573 g CO_2 „ 0,0701 g H_2O.

	Berechnet für			Gefunden:	
$C_{18}H_{24}N_2O_3$:	$C_{11}H_{19}NO_2$:	$C_{17}H_{20}N_2O_2$:		I	II
C = 68,31 %	66,95 %	71,79 %		68,57 %	68,72 %,
H = 7,65 %	9,71 %	7,09 %		7,79 %	7,68 %.

Da die Werte gut auf die Formel $C_{18}H_{24}N_2O_3$ stimmen, so ist die Bildung des Phenylurethans

$$CO\begin{cases} NHC_6H_5 \\ ON \cdot C_{10}H_{15} \cdot OCH_3 \end{cases}$$

als sicher vollzogen und somit die Oximnatur des Methoxylkörpers als bewiesen zu betrachten.

d) Weitere Mitteilungen über das Verhalten der Verbindung.

Nach etwa sechsstündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Substanz mit alkoholischem Kali am Steigrohr auf dem Wasserbade wurde neben harzigen Produkten der Ausgangskörper allem Anschein nach unverändert zurückgewonnen. Die Schmelzpunkte beider Substanzen im unreinen Zustande, sowie auch ihr Verhalten bei der Reinigung mit Alkohol und mit Ligroin glichen sich vollkommen. Wegen Kostbarkeit des Materials war zu diesem Versuche nicht viel Substanz verwandt worden. Es zeigt sich jedenfalls, daß der Körper entweder überhaupt nicht oder doch aber nur sehr schwer verseifbar zu sein scheint.

Eine 10 %ige Lösung der Verbindung in absolutem Alkohol erwies sich als optisch inaktiv.

Durch die Leichtlöslichkeit der Substanz in Salzsäure war die Wahrscheinlichkeit groß, daß ein kristallinisches Chlorhydrat erhalten werden könne. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut-ätherische Lösung des Körpers, die durch Kältemischung gut gekühlt wurde, schied sich denn auch, allerdings in nur geringen Mengen, ein kristallinisches Produkt aus, das höchstwahrscheinlich ein Chlorhydrat darstellte. Es wurde wegen Materialmangels nicht näher untersucht. Aus dem im folgenden Absatz Gesagten erscheint es fraglich, ob der beim Einleiten des Salzsäuregases ausgefallene Körper ein Chlorhydrat des Methoxylkörpers oder aber des Nitrosopinens war.

e) Übergang des Körpers in i-Hydrochlorcarvoxim.

Zum Schlusse sei noch eine interessante Beobachtung mitgeteilt, auf die soeben schon Bezug genommen wurde. Ließ ich eine Lösung des Methoxylkörpers in alkoholischer Salzsäure etwa acht Tage lang in gut verschlossener Glasstöpselflasche bei Zimmertemperatur stehen, so erhielt ich nach Verdunsten des Lösungsmittels eine Substanz, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther und zuletzt aus Methylalkohol bei 124,5—125,5° schmolz. Es ließ sich vermuten, daß durch Ersatz der Methoxylgruppe durch Chlor und Umlagerung des Produktes i-Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{15}ClNOH$, entstanden war. Nach v. Baeyer[1]) bildet sich diese Verbindung u. a., wenn man Pinenbisnitrosochlorid oder Nitrosopinen mit ätherischer bezw. alkoholischer Salzsäure längere Zeit in Berührung läßt. Ich stellte mir daher aus Nitrosopinen ein Vergleichsprodukt dar und konnte aus einer nichteintretenden Schmelzpunktserniedrigung beim Schmelzen eines Gemisches beider Substanzen schließen, daß die aus dem

[1]) Berl. Ber. **29** (1896), S. 20, 21.

Methoxylkörper gewonnene Verbindung i-Hydrochlorcarvoxim war. Um völlig sicher zu gehen, unterwarf ich sie noch einer Chloranalyse, die mir folgende Werte lieferte:

0,0424 g gaben 0,0307 g AgCl.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{10}H_{15}ClNOH$:	$C_{11}H_{19}NO_2 \cdot HCl$:	
Cl =	17,59 %	15,17 %	17,90 %.

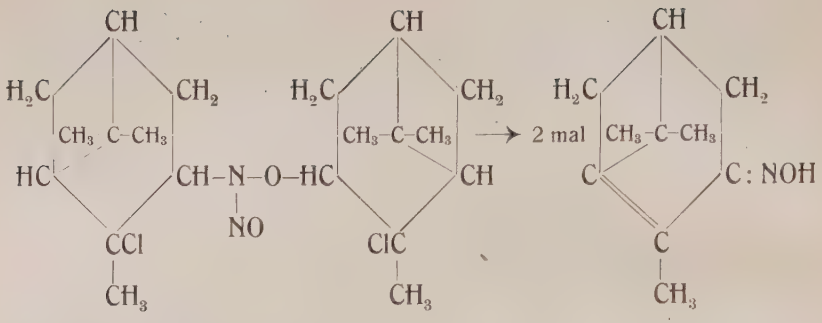
Durch das Ergebnis der Chlorbestimmung wurde meine Annahme bestätigt. Die alkoholische Salzsäure wirkte also auf den Methoxylkörper in interessanter Weise ein, indem, wie bereits oben erwähnt, durch Ersatz des Methoxyls durch Chlor und Umlagerung des Produktes i-Hydrochlorcarvoxim gebildet wurde.

f) Schlußbetrachtung.

Die Konstitution des Methoxylkörpers[1]) liegt nach den bei meinen Versuchen erhaltenen Ergebnissen unter der Voraussetzung, daß die zur Zeit angenommene Konstitution des Pinenbisnitrosochlorids und des Nitrosopinens richtig ist, klar vor Augen. Die Verbindung, die bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Pinenbisnitrosochlorid in nur geringen Mengen erhalten wurde, ist als ein Derivat des Nitrosochlorids zu betrachten, in welchem das Chlor durch Methoxyl ersetzt wurde.

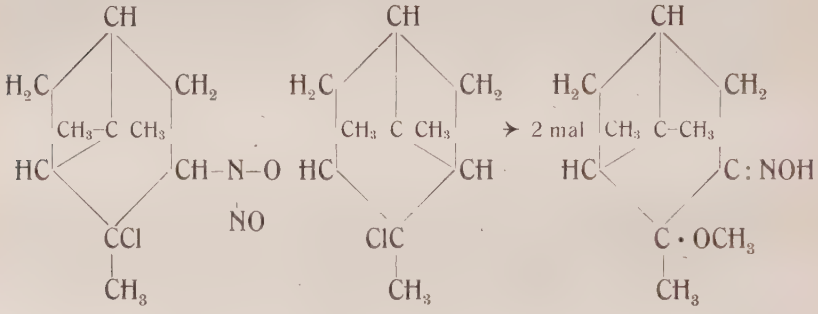
Während sich die Hauptreaktion beim Erhitzen von Pinenbisnitrosochlorid mit Natriummethylat unter Bildung von Nitrosopinen bekanntlich im nachstehenden Sinne vollzieht:

[1]) Die Bildung eines bei der Behandlung von Pinenbisnitrosochlorid mit Natriumäthylat auftretenden, entsprechenden Äthoxylproduktes konnte bisher nicht beobachtet werden.



Pinenbisnitrosochlorid. Nitrosopinen.

ist die Bildung des Methoxylkörpers durch folgende Strukturformeln zu veranschaulichen:



Pinenbisnitrosochlorid. Methoxyhydroisonitrosopinen.

Aus naheliegenden Gründen wählte ich für die Methoxylverbindung den Namen Methoxyhydroisonitrosopinen. Die für die Substanz angeführte Strukturformel entspricht in allen Teilen dem Verhalten des Körpers, dessen Konstitution somit als geklärt betrachtet werden darf.

Kritik zu E. Richters[1]) Arbeit: „Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles der Früchte von Daucus Carota L.“

Zum Schlusse meiner Betrachtungen über das Pinen möchte ich noch kurz von den Ergebnissen, die Richter bei seinen Untersuchungen über das Möhrenöl erhielt, folgende zwei Punkte einer kritischen Besprechung unterziehen:

1. „Die von Landsberg ausgesprochene Vermutung, daß das Möhrenöl Pinen enthält, konnte experimentell erwiesen werden.“
2. „Die in dem Möhrenöle durch die physikalischen Konstanten und durch hergestellte Derivate charakterisierten Terpene erwiesen sich als d-Pinen und l-Limonen.“

1.

An der genannten Arbeit E. Richters interessierte mich zunächst nur der Nachweis von Pinen im Möhrenöl, den er durch Darstellung des Nitrolbenzylamins führte. Als Schmelzpunkt des letzteren beobachtete Richter 124°, während ein zum Vergleich herangezogenes, aus frisch destilliertem Pinen bereitetes Nitrolbenzylamin bei 123—124° schmolz. Da bei einem Gemisch beider Substanzen Schmelzpunktserniedrigung nicht eintrat, so zeigten sich dieselben identisch, wodurch die Anwesenheit von Pinen in der bei 158—166° übergehenden

[1]) Arch. d. Pharm. **247** (1909), S. 391 ff.

Fraktion[1]) des Möhrenöles erwiesen war. Der von Richter bei dieser Feststellung gleichzeitig gezogene Schluß bezüglich der Drehungsrichtung des in der genannten Fraktion nachgewiesenen Pinens ist unrichtig. Ich werde später noch ausführlicher hierauf zurückkommen. Zunächst aber kehre ich zu dem zurück, was für mich in erster Linie an der Richterschen Arbeit von Interesse war, nämlich festzustellen, ob Richter bei seinen Schmelzpunktsbestimmungen des auf verschiedene Art gewonnenen Pinennitrolbenzylamins die von mir experimentell nachgewiesene, auf Seite 79 meiner Arbeit besprochene, aktive Beimengung der Nitrolbase beobachtete oder nicht. Es zeigte sich jedoch, daß auch ihm gleich den anderen Forschern diese Erscheinung entgangen war, die ja nunmehr durch das von mir gelieferte Material geklärt ist.

2.

Der zweite oben angeführte Punkt aus der Richterschen Arbeit muß deshalb einer kritischen Betrachtung unterzogen werden, weil Richter einerseits hinsichtlich der zur Charakterisierung des Pinens hergestellten Derivate in unzulässiger Weise Literaturangaben aus der Limonenreihe[2]) anwendet und weil er andererseits ganz unbegründetermaßen das von ihm aus dem Möhrenöl herausfraktionierte Pinen als d-Pinen anspricht, während die experimentellen Ergebnisse Richters ohne weiteres auf l-Pinen schließen lassen.

Es handelt sich hier um die beiden Absätze der Richterschen Arbeit über das Nitrosylchlorid (S. 401) und das Nitrolbenzylamin (S. 402) der pinenhaltigen Fraktion I, (S. 400).

Unter a werde ich auf das eingehen, was ich gegen die Angaben Richters über das genannte Nitrosylchlorid zu sagen

[1]) l. c., S. 400.

[2]) Ann. **252** (1889), S. 109, 110, 114.

habe, unter b auf das, was mir in dem Abschnitt über das angeführte Nitrolbenzylamin korrektionsbedürftig erscheint.

a.

Nachdem Richter in Fraktion I Pinen nachgewiesen hatte und es somit für ihn außer Zweifel hätte stehen müssen, daß er zur Reinigung des aus dieser Fraktion dargestellten Nitrosochlorids nur nach den diesbezüglichen Angaben für Pinenbisnitrosochlorid verfahren durfte, führte er die Reinigung des von ihm erhaltenen Produktes ungeachtet dieser Tatsache gemäß den Angaben aus, die Wallach[1]) für Trennung und Reingewinnung der beiden isomeren Limonenbisnitrosochloride niedergelegt hat. Ich muß gestehen, daß es mir nicht recht verständlich ist, wie Richter zu dieser Auffassung gelangen konnte. Denn es ist doch durchaus klar, daß man die Nitrosochloride des Pinens und Limonens nicht miteinander vertauschen darf. Wallach wird sich jedenfalls nicht damit einverstanden finden, daß Richter über das aus der pinenhaltigen Fraktion I des Möhrenöles dargestellte Nitrosochlorid u. a. sagt: „Nach Wallach (Ann. d. Chem. 252, S. 110) erhält man nicht sogleich ein reines Präparat, sondern ein Gemenge von zwei isomeren, durch ihre physikalischen Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheidenden Körpern. Zur Trennung derselben usw. usw.“ Denn Wallach hat derartige Angaben über Pinen, um das es sich für Richter im vorliegenden Falle nur handeln konnte, niemals gemacht.

b.

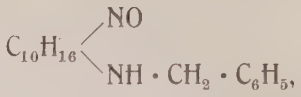
Was zunächst die Formel des Pinennitrolbenzylamins betrifft, so ist diese gemäß dem durch mich[2]) erbrachten Nach-

[1]) Ann. **252** (1889), S. 109, 110.

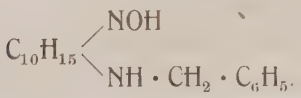
[2]) Vergl. vorliegende Arbeit S. 86.

weis einer Oximidogruppe im Molekül der Verbindung mit einer Isonitroso- und nicht mit einer Nitrosogruppe zu schreiben.

Es heißt also nicht:



sondern:



Auch in diesem Abschnitt nimmt Richter in falscher, mir wenigstens unklarer Weise Bezug auf eine Literaturstelle,[1]) in der anstatt über Pinennitrolbenzylamin über Limonenpiperidid gesprochen wird. Der hierbei verfolgte Zweck ist mir nicht verständlich.

Zum Schluß der vorliegenden Kritik sei noch ein letzter Irrtum Richters aus dem unter b besprochenen Absatz berichtigt. Es handelt sich um die sonderbare Angabe, daß das im Möhrenöl nachgewiesene Pinen rechtsdrehend sei. Ich weiß nicht, womit Richter diese eigenartige Behauptung begründen will. Die einzige Erklärung, die ich hierfür finden könnte, wäre die irrige Annahme Richters, daß d-Pinen ein anderes Nitrolbenzylamin lieferte als l-Pinen. Wie aus der Arbeit Richters hervorgeht, war das von diesem zum Vergleich herangezogene Pinennitrolbenzylamin aus d-Pinen gewonnen worden. Richter nahm nun vielleicht an, daß nur aus d-Pinen erhaltene Nitrolbenzylamine miteinander identisch sein könnten, und da er Identität der beiden verglichenen Nitrolbasen durch Schmelzen eines Gemisches derselben ohne Schmelzpunktserniedrigung feststellte, so schloß er, daß auch das im Möhrenöl enthaltene Pinen d-Pinen sein müsse. Dieser

[1]) Ann. **252** (1889), S. 114.

Schluß ist jedoch völlig unzutreffend, da er auf einer falschen Annahme begründet ist. Nach den Angaben Richters lenkt die bei 158–166° siedende, pinenhaltige Fraktion I der Terpene des Möhrenöles die Polarisationsebene nach links ab ($[\alpha]_{D\ 15°} = -9{,}83°$). Aus dieser Beobachtung aber geht mit höchster Wahrscheinlichkeit hervor, daß das im Möhrenöl enthaltene Pinen l-Pinen und nicht d-Pinen ist, was hiermit richtiggestellt sein soll.

Zusammenfassung.

1. Das Gurjunbalsamöl besteht nur aus Sesquiterpenen, für deren Gesamtheit der Name „Gurjunen" angenommen wurde. Die beim Fraktionieren des Öles zwischen erster und letzter Fraktion erhaltene Drehungsdifferenz von 94,25° weist unzweifelhaft auf die Anwesenheit von Isomeren hin. Zum mindesten sind an der Zusammensetzung des Öles zwei tricyklische Sesquiterpene beteiligt, deren eines stark linksdrehend ist, bei etwa 119° unter 12 mm Druck siedet und α-Tricyklogurjunen genannt wurde, deren anderes die Polarisationsebene schwach nach rechts ablenkt, unter 12 mm Druck bei ca. 122,5 –123,5° siedet und die Bezeichnung β-Tricyklogurjunen erhielt. Ein wahrscheinlich außerdem vorhandenes bicyklisches Sesquiterpen (Bicyklogurjunen) wird sich vornehmlich in den ersten zwei Dritteln der beim Destillieren des Öles übergehenden Fraktionen befinden.

2. Ein kristallinisches Produkt konnte aus dem Gurjunbalsamöl nur auf dem Wege der Oxydation gewonnen werden, indem die unter 12 mm Druck von etwa 160—190° übergehenden indifferenten Anteile oxydierten Öles mit Semicarbazid angesetzt ein Semicarbazon von der Formel $C_{16}H_{27}ON_3$($C_{16}H_{25}ON_3$) ergaben. Schmelzpunkt 234° unter Zersetzung, $[\alpha]_{D\,17°}$ (wässrige Chloralhydratlösung) im Mittel + 316,99°.

Dieses Semicarbazon wurde in etwa gleichguter Ausbeute sowohl aus den indifferenten Oxydationsanteilen von stark-

wie auch von schwachdrehendem Gurjunen erhalten, sodaß durch seine Bildung die Anwesenheit eines Ketons oder Aldehyds unter den Oxydationsprodukten sowohl des α- als auch des β-Tricyklogurjunens erwiesen war.

3. Das dem Semicarbazon zugrunde liegende Keton $C_{15}H_{24}O(C_{15}H_{22}O)$ – die Ketonatur des Produktes wurde mit ziemlicher Sicherheit festgestellt — ließ sich regenerieren. Siedepunkt 175—178° unter 12 mm Druck, α_D zwischen + 120 und + 130°.

4. Sowohl bei der Regenerierung des Ketons wie auch bei der Wasserdampfdestillation des bei der Fällung des Semicarbazons zurückbleibenden Öles bildete sich Hydrazidicarbonamid.

5. Bei fortgesetzter Oxydation der noch unoxydierten Teile ließ sich das Gurjunbalsamöl vollkommen oxydieren. α-Tricyklogurjunen zeigte sich leichter oxydierbar als die β-Verbindung.

6. Aus dem Keton wurde ein Oxim von der Formel $C_{15}H_{24}NOH$ ($C_{15}H_{22}NOH$) dargestellt, das als hellgelbes, äußerst voluminöses, amorphes Pulver erhalten wurde. Schmelzpunkt zwischen 50 und 60°, Siedepunkt 204° unter 12 mm Druck.

7. Bei dem Versuche einer Reduktion des Oxims mit Natrium in alkoholischer Lösung bildete sich scheinbar in geringen Mengen ein Amin oder ein anderes Hydrierungsprodukt, aus dem ein kristallinisches, bei 258° unter Zersetzung schmelzendes Chlorhydrat gewonnen wurde. Diesem kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $C_{15}H_{25}NH_2 \cdot HCl$ oder $C_{15}H_{26}NOH \cdot HCl$ zu.

8. Mit Phenylhydrazin behandelt ergab das Keton ein halbfestes, rotes Hydrazon von der Formel $C_{21}H_{30}N_2$ ($C_{21}H_{28}N_2$).

9. Durch Salzsäure wurde das Gurjunbalsamöl invertiert. Es resultierte sowohl bei Verwendung von stark-, wie auch von schwachdrehendem Öle ein Gemenge bicyklischer Ses-

quiterpene, die sich außer ihrer Eigenschaft, bicyklisch zu sein, in Siedepunkt, Drehung und Farbe vom Ausgangsöl unterschieden. Siedepunkt 129,5—132° unter 12 mm Druck, α_D von —36,5° bis +1,5°. Es sind mindestens zwei Isomere vorhanden; das stärker linksdrehende wurde α-, das schwach rechtsdrehende β-Bicyklogurjunen genannt. Sowohl stärker- wie schwächerdrehende Anteile des invertierten Öles verhielten sich der Turnerschen Farbreaktion gegenüber merkwürdigerweise vollkommen wie das Ausgangsöl. Aus den indifferenten Oxydationsprodukten konnte jedoch ein Semicarbazon nicht gewonnen werden. Auch auf anderem Wege wurde ein kristallinischer Körper aus dem invertierten Öle nicht erhalten.

10. Die von Utz in seiner Arbeit „Die Farbenreaktionen zum Nachweise von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam" gemachte irrtümliche Angabe, daß Gurjunbalsamöl bekanntermaßen „viel höher" siede als Kopaivabalsamöl, wurde berichtigt.

11. Es wurde vorgeschlagen, bei der Zusammenstellung einer neuen Ausgabe des Deutschen Arzneibuches die jetzige, beanstandete, quantitative Methode zum Nachweis von Gurjunbalsam in Kopaivabalsam durch die Turnersche Farbreaktion zu ersetzen.

12. Durch den Nachweis einer Äthoxylgruppe nach Zeisel wurde die „Nitronatur" des von Klemm aus Caryophyllen erhaltenen und als Nitroverbindung bezeichneten Körpers vom Schmelzpunkt 125—125,5° widerlegt. Die Bildung dieses Körpers ist auf einen Austausch des Chlors im Caryophyllennitrosochlorid gegen Äthoxyl zurückzuführen. Seine Formel ist nicht, wie Klemm angibt, $C_{15}H_{23}NO_2$ bezw. $C_{15}H_{25}NO_2$, sondern $C_{17}H_{29}NO_2$. Das zweite Sauerstoffatom bedingt vermutlich das Vorhandensein einer Nitrosogruppe, die scheinbar durch Säureeinwirkung in eine Isonitrosogruppe übergeführt wird.

Der Verbindung, die sich nebenbei bemerkt mit Wasserdämpfen flüchtig zeigte, wurde an Stelle der falschen Be-

zeichnung „Nitrokörper“ der Name „Äthoxynitrosocaryophyllen“ gegeben.

13. Aus dem Äthoxynitrosocaryophyllen wurde ein kristallinisches, sehr unbeständiges Salzsäureadditionsprodukt gewonnen, das höchstwahrscheinlich ein Dichlorhydrat darstellt und die Formel $C_{17}H_{29}NO_2 \cdot 2HCl$ besitzt.

14. An der Hand ihrer verschiedenen Gewinnungsarten wurde dargelegt, daß auch die von Lewinsohn entdeckte Caryophyllenverbindung vom Schmelzpunkt 164° bezw. 162,5—163,5° die Bezeichnung „Nitrokörper“, die ihr bisher übereinstimmend zuerteilt wurde, mit Unrecht führt und daß sie allem Anschein nach eine dem Äthoxynitrosocaryophyllen isomere Verbindung ist.

15. Es wurde als sicher festgestellt, daß dem Pinennitrolbenzylamin, das sehr häufig zur Identifizierung von Pinen benutzt wird, in der Regel eine aktive Verunreinigung (Schmelzpunkt 148—149°, $[\alpha]_{D\,17°}$ (Essigester) + 96,70°) beigemengt ist, die bisher allgemein übersehen wurde. Diese Verunreinigung ist zurückzuführen auf eine scheinbar ebenfalls aktive Verunreinigung des Pinenbisnitrosochlorids.

16. Durch Bildung eines Phenylurethans vom Pinennitrolbenzylamin wurde der Beweis für das Vorhandensein einer Oximidogruppe im Molekül der Nitrolbase erbracht. Diese ist also folgendermaßen zu schreiben:

$$C_{10}H_{15}\begin{cases} NOH \\ NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot \end{cases}$$

Das Urethan hat die Formel $C_{24}H_{29}N_3O_2$, zeigt monomolekulares Verhalten und schmilzt bei 189,5–190° unter Zersetzung. Es läßt sich vermuten, daß man die Anwesenheit der Oximidogruppe durch Bildung von Urethanen auch in vielen anderen Terpennitrolaminen nachzuweisen imstande sein wird.

17. Bei der Bildung von Pinennitrolpiperidid übt die Verunreinigung des Pinenbisnitrosochlorids keinen störenden

Einfluß aus. — Ein mehrfach aus Äther-Alkohol umkristallisiertes Produkt schmolz nicht bei 118—119°, wie in der Literatur angegeben, sondern erst bei 120°.

18. Die von Wallach vorgeschlagene Reinigung des Nitrosopinens durch Wasserdampfdestillation bewährte sich auch bei Bearbeitung größerer Mengen der Verbindung sehr gut und ist entschieden der Reinigung des Nitrosopinens durch mehrfaches Umkristallisieren aus Essigester vorzuziehen.

19. Bei der Wasserdampfdestillation des Nitrosopinens wurde durch die Erhitzung des Produktes ein Teil desselben in die bekannte polymere, über 300° schmelzende Modifikation der Verbindung übergeführt.

Die genannte Polymerisation trat auch beim Erhitzen von Nitrosopinen im Schmelzröhrchen über seinen Schmelzpunkt hinaus zwischen etwa 160 und 170° ein.

20. Durch Darstellung des Phenylurethans vom Nitrosopinen wurde die lange umstrittene, seit einiger Zeit aber als sicher angenommene Anwesenheit einer Oximidogruppe im Nitrosopinen und somit dessen Isonitrosonatur bestätigt. Schmelzpunkt 101—102°, Zusammensetzung $C_{17}H_{20}N_2O_2$.

21. Bei dem Versuche, Salzsäure an das Nitrosopinenphenylurethan zu addieren, wurde unter Aufnahme von 3 Molekülen HCl ein gelblichweißes, beständiges, in nahezu reinem Zustande bei 191° schmelzendes Chlorhydrat gewonnen.

22. Durch Anlagerung von 1 Molekül Salzsäure an 1 Molekül Nitrosopinen entstand ein äußerst zersetzliches Chlorhydrat, dessen Bildung jedenfalls so zu denken ist, daß die Addition der Salzsäure an der Oximidogruppe des Nitrosopinens stattfindet. Das Chlorhydrat hat die gleiche prozentische Zusammensetzung als Pinenbisnitrosochlorid.

23. Beim Erhitzen von Pinenbisnitrosochlorid mit Natriummethylat resultierte neben Nitrosopinen in geringen Mengen ein Körper, der durch den Austausch des Chlors im Nitroso-

chlorid gegen Methoxyl entstanden war. Schmelzpunkt 102°, Zusammensetzung $C_{11}H_{19}NO_2$; der Bau der optisch inaktiven Verbindung ist monomolekular.

Die Anwesenheit einer Methoxylgruppe wurde nach Zeisel nachgewiesen.

Infolge der Löslichkeit des Körpers in Säuren und Alkalien ließ sich die Anwesenheit einer Oximidogruppe vermuten, deren Vorhandensein durch Bildung des Phenylurethans, $C_{18}H_{24}N_2O_3$, Schmelzpunkt 102°, sichergestellt wurde.

Aus naheliegenden Gründen erhielt der Körper, für den eine Strukturformel aufgestellt wurde, die Bezeichnung „Methoxyhydroisonitrosopinen."

24. Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Methoxyhydroisonitrosopinen in alkoholischer Salzsäure ging die Verbindung in i-Hydrochlorcarvoxim über.

25. In seiner Arbeit „Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles der Früchte von Daucus Carota L." bezieht sich Richter für die Gewinnung verschiedener Verbindungen auf falsche Literaturstellen, fernerhin sagt er völlig unbegründetermaßen, daß in dem von ihm untersuchten Möhrenöle d-Pinen enthalten sei, während man nach dem experimentellen Material Richters ohne weiteres auf l-Pinen schließen muß.

Vita.

Ich, Hans Philipp, evangel.-luth. Konfession, wurde am 27. März 1885 als Sohn des Fabrikbesitzers, heutigen Königl. Sächs. Geheimen Kommerzienrates, Gustav Philipp zu Leipzig geboren. Nach vierjährigem Vorschulkursus besuchte ich das Leipziger Realgymnasium, das ich Ostern 1904 mit dem Reifezeugnis verließ. Seitdem war ich an der Universität Leipzig immatrikuliert, an der ich mich hauptsächlich dem Studium der Naturwissenschaften widmete. Das für die Chemiker bestehende Verbandsexamen legte ich im Laboratorium für angewandte Chemie ab. Meiner Militärpflicht genügte ich beim 18. Ulanenregiment in Leipzig, das ich als Offizieraspirant verließ.